Учебное пособие для педагогических институтов

В. В. Мултановский
А. С. Василевский

КУРС ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

А.С. Василевский В.В. Мултановский

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Допущено
Министерством просвещения СССР
в качестве учебного пособия для студентов
физико-математических факультетов
педагогических институтов

МОСКВА «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1985

ББК 22.317
В19

Рецензенты: кафедра теоретической физики Владимирского пединститута (зав. кафедрой профессор *Д. И. Пеннер*); доцент *В. Д. Кукин* (Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова)

Василевский А. С., Мултановский В. В.

В19 Статистическая физика и термодинамика: Учеб. пособие для студентов физ.-мат. фак. пед. ин-тов. — М.: Просвещение, 1985. — 256 с., ил.

В книге разобраны фундаментальные понятия и основные законы статистической физики и термодинамики в соответствии с программой курса теоретической физики.

В $\frac{4309000000 - 710}{103(03) - 85}$ 232 — 85

ББК 22.317
530.1

© Издательство «Просвещение», 1985

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Введение 5

Глава I. **Элементы теории вероятностей и некоторые ее приложения в молекулярно-кинетической теории** 8

§ 1. Элементы теории вероятностей . . . . . —
1.1. Распределение вероятностей для значений случайной физической величины (8), 1.2. Теоремы сложения и умножения вероятностей (9), 1.3. Вычисление среднего значения случайной величины. Оценка разброса ее значений (9), 1.4. Многомерные распределения вероятностей (10), 1.5. Гауссовский закон распределения вероятностей (10), 1.6. Теорема об относительной флуктуации аддитивной физической величины (11)

§ 2. Распределение молекул идеального газа по скоростям 12
2.1*. Вывод распределения Максвелла (12), 2.2*. Вычисление давления газа на стенку сосуда. Физический смысл параметра β(14), 2.3. Распределение Максвелла для модуля скорости. Энергия идеального газа (16), 2.4. Свойства максвелловского распределения по скоростям (17)
Задачи к главе I 19

Глава II. **Основные понятия и принципы статистической физики** 22

§ 3. Микроскопическое описание макроскопической системы в классической статистике . . . . . —
3.1. Предмет и метод статистической физики (22), 3.2. Микроскопическое состояние (23), 3.3. Фазовое пространство (24)

§ 4. Микроскопическое описание состояния квантовой системы 27
4.1. Задание микросостояния квантовой системы (27), 4.2. Расчет числа возможных состояний для идеального газа (29), 4.3. Соотношение неопределенностей и число квантовых состояний (30)

§ 5. Функция статистического распределения в фазовом пространстве . . . 33
5.1. Вероятность состояния и вероятность значения физической величины (33), 5.2. Макроскопические величины как средние значения по состояниям (34), 5.3. Квазинезависимые подсистемы (35), 5.4. Состояние статистического равновесия (36)

§ 6. Законы статистического распределения 38
6.1. Теорема Лиувилля и зависимость функции распределения от энергии (38), 6.2. Микроканоническое и каноническое распределения

(41), 6.3. Термодинамическая вероятность, или статистический вес макросостояния системы. Статистическое определение энтропии (42)
§ 7. Каноническое распределение Гиббса 45
7.1. Вывод канонического распределения из микроканонического (45), 7.2. Статистическая температура (48), 7.3. Каноническое распределение в квантовой и классической областях. Квазиклассическое приближение (51), 7.4. Сводка основных понятий и принципов статистической физики (53).
Задачи к главе II 54

Глава III. **Законы статистической термодинамики** 57

§ 8. Описание макроскопической системы с помощью термодинамических величин . . . . . —
8.1. Параметры термодинамического состояния (57), 8.2. Равновесное состояние в термодинамике (58), 8.3. Внутренняя энергия (59), 8.4. Термодинамическая температура (60)
§ 9. Первое начало термодинамики 62
9.1. Равновесные процессы (62), 9.2. Работа в термодинамике. Теплота (63), 9.3. Первое начало термодинамики (64)
§ 10. Второе начало термодинамики 66
10.1. Связь изменения энтропии системы и теплоты (66), 10.2. Неравновесные процессы и закон возрастания энтропии (68), 10.3. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы (70), 10.4. Следствия из второго начала термодинамики как его другие формулировки (72), 10.5. Основное термодинамическое равенство-неравенство. Максимальная работа процессов (75), 10.6. Абсолютная шкала температур (76), 10.7. Особенности трактовки второго начала термодинамики (78) .
§ 11. Третье начало термодинамики 82
11.1 Формулировка и статистическое обоснование третьего начала термодинамики (82), 11.2. Недостижимость абсолютного нуля температуры (83), 11.3. Следствия из третьего начала термодинамики (84)
Задачи к главе III 85

Глава IV. **Термодинамические функции. Вычисление термодинамических функций с помощью канонического распределения** 89

§ 12. Уравнения состояния и термодинамическая функция . . . . . —
12.1. Уравнение состояния (89), 12.2. Термодинамические потенциалы или характеристические функции (90), 12.3. Свободная энергия(90), 12.4. Термодинамический потенциал Гиббса и другие термодинамические функции (92), 12.5*. Нахождение одних термодинамических функций через другие и особенности применения функций (93)
§ 13. Термодинамика систем с переменным числом частиц 95
13.1. Химический потенциал. Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц (95). 13.2. Зави-

симость термодинамических функций от числа частиц (96), 13.3*. Большой термодинамический потенциал Гиббса (97)
§ 14. Вычисление термодинамических функций с помощью канонического распределения 98
14.1. Термодинамические величины как средние по каноническому распределению (98), 14.2 Пример статистического расчета: внутренняя энергия идеального газа (101), 14.3. Некоторые статистические выражения для термодинамических величин (102), 14.4*. Расчет энергии колебаний кристаллической решетки (103)
§ 15*. Каноническое распределение Гиббса для систем с переменным числом частиц 106
15.1*. Вывод распределения (106), 15.2*. Свойства канонического распределения для систем с переменным числом частиц (108)
Задачи к главе IV 108

Глава V. **Применение статистической физики для изучения свойств газов.** 115

§ 16. Вычисление термодинамических функций классического идеального газа . . . . . —
16.1. Статистический интеграл для идеального газа (115), 16.2. Основные термодинамические функции и уравнение состояния идеального газа (117)
§ 17. Распределение Максвелла — Больцмана 117
17.1. Молекула идеального газа как квазинезависимая подсистема (117), 17.2. Распределение по импульсам и координатам (118), 17.3. Распределение по скоростям и энергиям (119), 17.4. Распределение молекул по высоте в поле сил тяготения (120)
§ 18. Неидеальный газ 121
18.1*. Вычисление статистического интеграла для неидеального одноатомного газа (121), 18.2. Уравнение состояния реального одноатомного газа (124)
§ 19. Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы и классическая теория теплоемкости газа 128
19.1. Вывод теоремы из канонического распределения (128), 19.2. Некоторые результаты классической теории теплоемкостей и их сравнение с экспериментальными данными (131)
§ 20. Квантовая теория теплоемкостей одноатомных и двухатомных идеальных газов 132
20.1. Сведение задачи к вычислению статистической суммы по состоянию одной частицы (132), 20.2. Разделение теплоемкости на слагаемые, соответствующие поступательному, колебательному и вращательному движению молекулы (133), 20.3. Вычисление теплоемкости, соответствующей поступательному движению (135), 20.4. Вклад в теплоемкость колебаний молекул (136), 20.5. Вращательная теплоемкость. Обсуждение результатов расчета теплоемкости двухатомных газов (137)
Задачи к главе V 138

Глава VI. **Квантовая статистика идеальных газов** 143

§ 21. Распределения Ферми и Бозе . . . . . —
21.1. Учет тождественности частиц в статистической физике (143), 21.2. Распределение Ферми (144), 21.3. Распределение Бозе (145), 21.4*. Вывод распределений Ферми и Бозе из условия максимума энтропии (146), 21.5. Распределение Больцмана и критерий вырождения газа (152)

§ 22*. Термодинамические функции и уравнение состояния квантовых идеальных газов 153
22.1*. Энергия и химический потенциал (153), 22.2*. Большой термодинамический потенциал (154), 22.3*. Уравнение состояния (156)

§ 23. Поведение вырожденных газов при температурах, близких к абсолютному нулю 156
23.1. Идеальный Бозе-газ при низких температурах (156), 23.2*. Уравнение состояния для вырожденного бозонного газа (158), 23.3. Идеальный Ферми-газ при низких температурах (159), 23.4. Электронный газ в металле (161)

§ 24. Равновесное электромагнитное излучение 163
24.1. Особенности фотонов и фотонного газа (163), 24.2. Формула Планка (165), 24.3*. Термодинамические функции и уравнение состояния фотонного газа (166)

Задачи к главе VI 167

Глава VII. **Флуктуации и броуновское движение** 174

§ 25. Методы вычисления флуктуаций . . . . . —
25.1. Понятие флуктуации (174), 25.2. Расчет флуктуаций с помощью канонического распределения Гиббса (175), 25.3. Другой метод вычисления флуктуаций (177)

§ 26. Флуктуации основных термодинамических величин 178
26.1. Оценка вероятности флуктуации в малой подсистеме, находящейся в контакте с термостатом (178), 26.2. Флуктуации объема и плотности (180), 26.3* .Флуктуации температуры, энтропии и давления (181), 26.4. Молекулярное рассеяние света (183)

§ 27. Броуновское движение 185
27.1. Понятие о броуновском движении (185), 27.2. Расчет среднего квадрата смещения броуновской частицы (186), 27.3*. Броуновское движение и диффузия (188)

Задачи к главе VII 190

Глава VIII. **Равновесие фаз и фазовые переходы** 193

§ 28. Применение термодинамических функций для изучения условий равновесия . . . . . —
28.1. Критерии наличия равновесия и его устойчивости (193), 28.2. Равновесие в системе, состоящей из двух подсистем (196)

§ 29. Равновесие в системе, состоящей из двух фаз одного и того же вещества. 198
29.1. Понятие фазы (198), 29.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса. (199)

§ 30. Особенности фазовых переходов «твердое тело — жидкость», «жидкость — газ», «твердое тело — газ» 201
30.1. Тройная точка. Критическая точка (201), 30.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса и система «жидкость — газ» (202), 30.3. Метастабильные состояния вещества. Образование новой фазы (204), 30.4. Зависимость давления насыщенных паров от температуры (206)
§ 31. Равновесие в многокомпонентных и многофазных системах 206
31.1. Условие равновесия относительно реакций (206), 31.2. Понятие компоненты (207), 31.3*. Закон действующих масс (208), 31.4. Многофазная и многокомпонентная система (209)
§ 32. Фазовые переходы второго рода 211
32.1. Классификация фазовых переходов (211), 32.2*. Уравнения Эренфеста (213)
Задачи к главе VIII 214

Глава IX. **Некоторые вопросы теории неравновесных процессов** 216

§ 33. Кинетическое уравнение Больцмана 217
33.1. Общий вид кинетического уравнения (217), 33.2. Интеграл столкновений (221), 33.3. Использование принципа детального равновесия (223), 33.4. Следствия из уравнения Больцмана. Равновесное распределение молекул по скоростям (224), 33.5*. H — теорема Больцмана (225), 33.6. Приближение времени релаксации (227)
§ 34. Явления переноса 228
34.1. Уравнение баланса для переносимой физической величины (228), 34.2. Явления диффузии и теплопроводности. Термодиффузия (229), 34.3. Молекулярно-кинетическая теория диффузии и теплопроводности (230)
§ 35. Основные положения термодинамики неравновесных систем 233
35.1. Положение о локальном равновесии (234), 35.2. Линейная связь потоков и сил (235), 35.3. Принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера (236), 35.4. Закон производства энтропии (236), 35.5. Условие стационарности состояния системы (238)
Задачи к главе IX 239

Приложение 246
Литература для дополнительного чтения 249

ПРЕДИСЛОВИЕ

Между термодинамикой и статистической физикой существует глубокое различие в подходе к изучаемому явлению. Статистическая физика исходит из определенного представления о структуре объекта, о свойствах и движении составляющих его частиц, из сведений о внутренней микроскопической природе явления. Напротив, термодинамика изучает свои объекты феноменологически, интересуясь только их макроскопическими характеристиками. Но указанные подходы не противоречат друг другу: законы термодинамики могут быть обоснованы с помощью методов статистической физики. Само существование термодинамики как особой науки оказывается возможным только потому, что существуют закономерности, которые не зависят от конкретного внутреннего устройства тел.

Чрезвычайная общность термодинамики позволяет построить ее на основе аксиоматических положений, являющихся обобщением всей известной совокупности опытных данных, минуя молекулярно-кинетические представления. Этот способ развития теории сложился исторически ранее статистической физики. Глубинный вероятностный характер законов термодинамики, особенно второго начала, был понят не сразу, более того, был признан всеми только в начале XX в.

Учителю физики необходимо владеть обоими способами изучения макроскопических систем. Феноменологическое изложение термодинамики полезно потому, что в нем тепловые явления качественно выделяются и тем самым обособляются от остальных разделов физики. Но такой подход не позволяет выяснить действительную природу тепловых процессов, не дает возможности установить область и границы применимости термодинамики, в нем отсутствует связь макроскопических величин с характеристиками внутреннего движения.

Все сказанное заставляет отдать предпочтение статистическому подходу. При этом законы термодинамики непосредственно вытекают из статистической теории. (О построенной таким образом дисциплине говорят как о статистической термодинамике. В ее рамках находит свое место и статистический, и термодинамический методы, причем они не исключают, а дополняют друг друга.)

Возможность статистического обоснования, впрочем, нисколько не умаляет роли термодинамики в современной науке. Простые, универсальные и поэтому чрезвычайно мощные термодинамические методы и сейчас широко применяются на практике. Они всецело сохранили свое значение.

Указанные соображения определяют современный подход к курсу статистической физики и термодинамики в пединституте.

Настоящий курс предназначен для студентов физико-математических специальностей педагогических институтов. Он написан в соответствии с действующей программой по теоретической физике. Значительное место в нем отведено основам статистической физики, в частности каноническому распределению в его различных формах. Это обеспечивает необходимое методическое единство в приложениях статистической теории при изучении свойств отдельных систем, а также при выяснении природы законов термодинамики. С этой же целью классическое и квантовое распределения рассматриваются параллельно, причем преимущество отдается кванто-

вому подходу, прослежен переход от квантовых распределений к классическим. При изложении традиционных вопросов используются апробированные методы.

В настоящее время только начинает складываться аксиоматика физической статистики, охватывающая как равновесные, так и неравновесные процессы. В пособии изучение неравновесных систем производится с помощью модели неравновесной системы, состоящей из многих квазинезависимых подсистем, не находящихся в равновесии друг с другом.

Отбор материала подчинен жестким рамкам краткого курса.

В пособии использован наиболее «экономный» способ вывода распределений Бозе и Ферми через каноническое распределение для систем с переменным числом частиц (§ 15). Наряду с этим предусмотрен математически более сложный, но часто применяемый в учебной практике комбинаторный метод. Если отдать предпочтение второму варианту, то пп. 2 и 3 § 21 опускаются, и следует перейти сразу после § 21.1 к § 21.4 (при этом можно не рассматривать § 15).

Глава I является вводной к курсу. В главе II изложены принципы классической и квантовой статистики. Глава III посвящена основным положениям статистической термодинамики. В главе IV рассмотрено каноническое распределение и его применение для вычисления термодинамических величин. Далее (главы V—VIII) излагаются некоторые приложения статистической физики и термодинамики. В последней главе рассмотрены элементы теории необратимых процессов.

Ко всем главам пособия подобраны задачи, большая часть — с решениями. Разбор задач необходим студентам для усвоения курса, так как они входят составной частью в учебный материал.

Звездочкой отмечены те вопросы, которые отнесены программой к необязательным или незначительно выходят за пределы программы.

ВВЕДЕНИЕ

Задачей курса теоретической физики в педвузе является обобщение широкого круга физических фактов, создание у будущих учителей физики возможно более полного представления о современной физической картине мира. Для этого прежде всего необходимо изучение фундаментальных физических теорий. В их число по праву входит и статистическая физика. Эта наука показывает, как связаны разнообразные свойства макроскопических тел с их внутренним строением и движением составляющих эти тела частиц, а также устанавливает закономерности тепловых и других явлений, в которых участвуют макроскопические объекты. Статистическая физика изучает свойства жидкостей и газов, поведение электронов в металле и электромагнитного излучения в полости, ход химических реакций, фазовые превращения и многое другое. Диапазон ее приложений очень широк и простирается от атомных ядер до Вселенной в целом. По энергетической шкале он охватывает не менее десяти порядков, начиная от явлений в жидком гелии и сверхпроводниках при низких температурах и кончая процессами в высокотемпературной плазме. Таким образом, мир не может быть познан без этой физической теории.

Современная статистическая физика прошла длительный путь развития. В ее основании лежит представление о том, что все макроскопические системы состоят из громадного числа мельчайших частиц: атомов, молекул, элементарных частиц. Первые идеи об атомном устройстве вещества были высказаны еще учеными Древней Греции: Демокритом и Эпикуром. Эта гипотеза получила научное развитие в исследованиях по химической атомистике в XVIII—XIX вв., начиная с работ М. В. Ломоносова и А. Лавуазье. Ломоносов одним из первых начал работать над корпускулярной теорией тепловых явлений.

В первой последовательной теории теплоты фигурировало понятие о теплороде. Ее систематическое изложение было дано в 1721 г. Х. Вольфом. Несмотря на неверное толкование физической сущности теплоты, в рамках этой теории были получены многие важные результаты. Укажем, к примеру, вывод уравнения адиабатического процесса Пуассоном, создание аналитической теории теплопроводности Фурье, открытие термохимического закона Гессом. Большое значение имела и возможность объяснения с единой точки зрения многих до того разрозненных фактов и частных эмпирических законов, что позволило дать четкие определения понятиям температуры, количества

теплоты, теплоемкости и т. д. Теплородная теория удержалась в физике почти до середины XIX в. Ее наивысшим успехом были исследования коэффициента полезного действия тепловых машин, выполненные С. Карно в 1824 г.

Широкое использование паровых машин в промышленности в начале прошлого века стимулировало изучение тепловых процессов. Было обращено внимание на количественную эквивалентность теплоты и работы: между 1840 и 1850 гг. трудами Ю. Майера, Дж. Джоуля и Г. Гельмгольца было установлено первое начало термодинамики. Далее первое начало было обобщено и понято как всеобщий и универсальный закон природы — принцип сохранения энергии.

Детальное изучение и анализ работ Карно привели Р. Клаузиуса в 1855 г. к открытию второго начала термодинамики. В его трудах на базе двух начал сложилась термодинамика как наука о законах движения и превращения энергии из одной формы в другую вообще и о качественном своеобразии тепловой формы движения материи в частности. Им были введены понятия внутренней энергии, энтропии, сформулирован закон возрастания энтропии. Это позволило выразить основные положения термодинамики в математической форме.

Дальнейшее развитие термодинамики шло по линии совершенствования ее методов и применения их ко все новым и новым явлениям. В 1848 г. В. Кельвин ввел представление об абсолютной шкале температур. В работах Дж. Гиббса, относящихся к 1875—1878 гг., был детально разработан метод термодинамических функций. В начале XX в. В. Нернстом было открыто третье начало термодинамики. Глубокому осмысливанию подверглись основы термодинамики и особенно второе начало.

Параллельно с термодинамикой шло развитие молекулярно-кинетической теории. Решающий шаг здесь был сделан Дж. Максвеллом, который впервые применил вероятностно-статистические методы для изучения движения микрочастиц. Большое значение имеют также труды одного из основоположников статистической физики Л. Больцмана, относящиеся ко второй половине XIX в. Выведенное Больцманом кинетическое уравнение для газа (1872 г.) позволило дать вероятностное толкование важнейшей термодинамической величине — энтропии. Благодаря этому была вскрыта статистическая природа второго начала, открылась возможность статистического обоснования всей термодинамики.

Наиболее общий и последовательный статистический метод, пригодный для изучения любых равновесных систем, был дан Гиббсом в 1901 г. С этого момента стало возможным широкое применение статистической физики для изучения разнообразных макроскопических систем. Существенные достижения в исследованиях свойств газов, твердых тел и жидкостей, равно как и в других областях, имели место после того, как в 20—30-х гг. нашего века была разработана квантовая статистическая физика.

Наряду с равновесными системами изучались и неравновесные. Еще в начале XX в. в работах А. Эйнштейна и М. Смолуховского были заложены основы теории флуктуаций и броуновского движения. Они

сыграли важную роль в обосновании фундаментальных идей статистической физики, позволили выяснить границы применимости термодинамики. Позднее была детально развита кинетическая теория явлений переноса. В 1931 г. Л. Онсагер опубликовал статью о соотношениях взаимности при необратимых термодинамических процессах. Далее в работах Л. Онсагера, И. Пригожина и других сложилась последовательная макроскопическая теория неравновесных систем.

В середине нашего века были разработаны весьма мощные статистические методы исследования необратимых явлений. Здесь важное место занимают работы Н. Н. Боголюбова, И. Пригожина, Р. Кубо и др.

Статистическая физика и термодинамика интенсивно развиваются и в наши дни. Имеется значительный прогресс как в разработке основ этих наук, так и в разнообразных приложениях, которые охватывают все более широкий круг проблем. Получают решение задачи, которые много лет интересовали физиков и которые имеют большое теоретическое и практическое значение. Укажем, например, на успехи в теории фазовых переходов и критических явлений. Перспективны статистические и термодинамические исследования в области астрофизики и биофизики.

Необходимо отметить заслуги отечественных ученых в развитии термодинамики и статистической физики. Среди важнейших достижений, которыми по праву гордится советская наука, можно назвать открытие явления сверхтекучести жидкого гелия П. Л. Капицей, труды Н. Н. Боголюбова по динамическим методам в статистической физике, работы Л. Д. Ландау и А. А. Власова по физике плазмы, исследования Л. Д. Ландау по сверхтекучести и фазовым переходам второго рода и многие другие.

Глава I

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

§ 1. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

Исследование статистических закономерностей в системах, состоящих из большого числа частиц, производится с помощью математического аппарата теории вероятностей. В связи с этим напомним читателю некоторые сведения из этой области математики.

1.1. Распределение вероятностей для значений случайной физической величины

Вероятность есть мера возможности наступления или ненаступления какого-либо события. Это отвлеченное число. Оно может принимать значения от 0 до 1. Нуль означает невозможность события, единица — достоверное его наступление. Как пример случайного события укажем выпадение того или иного значения случайной физической величины.

Если спектр значений дискретен, то каждому значению x_i приписывается определенная вероятность W_i. Совокупность чисел W_i представляет собой распределение вероятностей для значений физической величины x.

Для непрерывно изменяющейся величины x вводится понятие вероятности ΔW попадания в интервал значений Δx. Функция $f(x)$, равная пределу $\lim\limits_{\Delta x \to 0} \frac{\Delta W}{\Delta x}$, называется плотностью вероятности или дифференциальной функцией распределения вероятностей. Из определения следует, что элементарная вероятность dW попадания в бесконечно малый интервал от x до $x + dx$ равна

$$dW = f(x)\, dx.$$

Через плотность вероятности легко найти вероятность попадания в конечный интервал от x_1 до x_2.

$$W(x_1 \leqslant x \leqslant x_2) = \int_{x_1}^{x_2} f(x)\, dx.$$

Распределение вероятностей удовлетворяет условию нормировки

$$\sum_i W_i = 1 \text{ или } \int f(x)\, dx = 1. \qquad (1.1)$$

В тех случаях, когда важны только отношения вероятностей отдель-

ных значений, можно пользоваться ненормированными распределениями вероятностей.

1.2. Теоремы сложения и умножения вероятностей

Вероятности сложных событий находятся через вероятности простых событий с помощью теорем сложения и умножения вероятностей.

Вероятность $W(C)$ сложного события C, состоящего в наступлении любого из двух событий A и B, находится как сумма вероятностей $W(A)$ и $W(B)$ событий A и B:

$$W(C) = W(A) + W(B).$$

Теорема сложения вероятностей справедлива только для несовместных событий, когда наступление одного из них исключает наступление другого. Примером является выпадение того или иного значения физической величины.

Совокупность всех возможных результатов в какой-то последовательности событий образует полную систему событий. Сумма вероятностей всех событий, образующих полную систему, равна 1. (В этом и состоит смысл соотношений (1.1).)

Вероятность $W(C)$ сложного события C, состоящего из одновременного наступления двух событий A и B, равна произведению вероятностей этих событий $W(A)$ и $W(B)$:

$$W(C) = W(A)\,W(B).$$

Теорема умножения вероятностей справедлива только для независимых событий, для которых вероятность наступления или ненаступления одного из них никак не связана с наступлением или ненаступлением другого. Наиболее частый случай ее применения — расчет вероятности одновременного появления заданных значений двух или более физических величин.

1.3. Вычисление среднего значения случайной величины. Оценка разброса ее значений

Среднее значение дискретно изменяющейся величины a вычисляется по формуле

$$\bar{a} = \sum_i a_i W_i.$$

Для непрерывно изменяющейся величины среднее значение равно

$$\bar{a} = \int a dW(a) = \int a f(a)\, da.$$

Соответственно среднее значение любой однозначной функции от a находится как

$$\overline{g(a)} = \sum_i g(a_i)\, W_{a_i}$$

или

$$\overline{g(a)} = \int g(a)\, f(a)\, da.$$

Если x и y — две случайные величины, а γ — некоторое число, то для их средних значений справедливы следующие соотношения:

$$\overline{\gamma} = \gamma;\ \overline{\gamma x} = \gamma \overline{x};\ \overline{(x + y)} = \overline{x} + \overline{y};\ \overline{xy} = \overline{x}\,\overline{y}.$$

Последняя формула верна только для независимых случайных величин.

Среднеквадратичное отклонение случайной величины определяется как

$$\delta_a = \sqrt{\overline{(a_i - \overline{a})^2}}.$$

Преобразуя это выражение, получаем

$$\delta_a = \sqrt{\overline{a^2} - \overline{a}^2}. \tag{1.2}$$

Эту характеристику будем использовать для оценки разброса значений случайной физической величины.

1.4. Многомерные распределения вероятностей

Многомерные распределения вероятностей определяют вероятность одновременного попадания нескольких величин в заданные для них интервалы значений:

$$dW(x, y, z) = f(x, y, z)\, dxdydz \tag{1.3}$$

Зная многомерную плотность вероятности, легко найти плотность вероятности для одной из исследуемых величин:

$$\varphi(x) = \int\int f(x, y, z)\, dydz.$$

Если x, y и z независимы, то функцию $f(x, y, z)$ можно представить в виде произведения одномерных плотностей вероятности:

$$f(x, y, z) = \varphi(x)\, \psi(y)\, g(z).$$

Геометрически распределение (1.3) можно истолковать как вероятность попадания некоторой частицы в элемент объема $dV = dxdydz$ вблизи точки с координатами x, y, z в условном пространстве, где по осям декартовых координат откладываются значения трех указанных величин: x, y и z.

1.5. Гауссовский закон распределения вероятностей

Функция плотности вероятности

$$f(x) = \text{const}\, e^{-\alpha x^2} \tag{1.4}$$

называется функцией Гаусса или нормальным законом распределения.

Нормированное распределение (1.4) записывается в виде

$$dW(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta x^2}}} e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta x^2}{\overline{\Delta x^2}}} dx;\ \Delta x = x - \overline{x}. \tag{1.5}$$

1.6. Теорема об относительной флуктуации аддитивной физической величины

Физическая величина называется аддитивной, если ее значение для сложной системы равно сумме ее значений для всех независимых частей.

Относительная флуктуация величины L обозначается как η_L. Она равна по определению

$$\eta_L = \frac{\delta_L}{\overline{L}}.$$

Пусть закон распределения вероятностей для состояний всей системы и ее подсистем один и тот же. С каждым состоянием указанных объектов связывается определенное значение величины L. Так как

$$L = \sum_{k=1}^{N} L_k,$$

то

$$\overline{L} = \sum_{k=1}^{N} \overline{L}_k. \tag{1.6}$$

Найдем теперь среднее квадратичное отклонение δ_L. Рассмотрим сначала систему, состоящую из двух частей:

$$\overline{\Delta L^2} = \overline{[\Delta (L_1 + L_2)]^2} = \overline{\Delta L_1^2} + 2\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} + \overline{\Delta L_2^2}.$$

Вследствие независимости подсистем

$$\overline{\Delta L_1 \Delta L_2} = \overline{\Delta L_1}\,\overline{\Delta L_2}.$$

Но для любой случайной величины

$$\overline{\Delta L} = \overline{(L - \overline{L})} = 0.$$

Отсюда следует, что

$$\overline{\Delta L^2} = \overline{\Delta L_1^2} + \overline{\Delta L_2^2}.$$

Обобщая этот результат, для N независимых частей имеем

$$\overline{\Delta L^2} = \sum_{k=1}^{N} \overline{\Delta L_k^2}. \tag{1.7}$$

Допустим, что по порядку величины $\overline{L}_k$ и $\overline{\Delta L_k^2}$ одинаковы для всех подсистем. Тогда $\overline{L}$ и $\overline{\Delta L^2}$ пропорциональны числу слагаемых в (1.6) и (1.7);

$$\overline{L} \sim N, \quad \overline{\Delta L^2} \sim N,$$

и, следовательно,

$$\eta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{1.8}$$

Итак, отклонения аддитивных величин от средних значений тем менее существенны, чем из большего числа независимых частей состоит система.

§ 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ

2.1*. Вывод распределения Максвелла

Основным понятием статистической физики является распределение вероятностей для различных состояний отдельных частиц или всей системы в целом. Для ознакомления с таким способом изучения систем, состоящих из большого числа частиц, воспользуемся максвелловской теорией идеального газа.

Пусть каждая молекула представляет собой материальную точку массой m. Изменение скорости ее движения происходит вследствие упругих соударений с другими частицами. Поставим целью найти распределение вероятностей для скоростей частиц.

Предположим, что все направления движения молекулы в пространстве являются равновероятными. Это утверждение вытекает из представлений о полной неупорядоченности движения частиц в равновесном состоянии газа. Допустим также, что все три проекции скорости v_x, v_y и v_z представляют собой независимые друг от друга случайные величины.

Запишем распределение вероятностей для v_x, v_y и v_z:

$$dW(v_x) = f(v_x^2)\, dv_x, \tag{2.1}$$

$$dW(v_y) = f(v_y^2)\, dv_y, \tag{2.2}$$

$$dW(v_z) = f(v_z^2)\, dv_z. \tag{2.3}$$

Отметим две характерные детали в этих формулах. Во-первых, плотность вероятности для всех проекций выражается одной и той же функцией f в силу их полного равноправия. Во-вторых, распределение вероятностей может зависеть лишь от модуля проекции, но не от ее знака. Молекулы со значением проекции $v_x = 100$ м/с должны встречаться столь же часто, как и со значением проекции $v_x = -100$ м/с. Поэтому аргументом функции f во всех трех формулах служит квадрат проекции.

Вероятность того, что молекула будет двигаться с некоторой скоростью $\vec{v}$, равна вероятности того, что три проекции скорости примут соответствующие значения v_x, v_y и v_z.

$$dW(\vec{v}) = dW(v_x, v_y, v_z).$$

Запишем распределение в виде

$$dW(\vec{v}) = F(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z. \tag{2.4}$$

Вследствие равновероятности всех направлений движения функция F может зависеть непосредственно только от $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, но не от v_x, v_y и v_z в отдельности. (При иной, не симметричной зависимости от проекций формула (2.4) давала бы преимущество каким-то направлениям в пространстве.)

Поскольку проекции v_x, v_y и v_z являются независимыми случайными величинами, по теореме умножения вероятностей

$$dW(v_x, v_y, v_z) = dW(v_x)\, dW(v_y)\, dW(v_z)$$

и, следовательно,

$$F(v^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2). \tag{2.5}$$

Чтобы найти вид функций F и f, сначала прологарифмируем равенство (2.5):

$$\ln F(v^2) = \ln f(v_x^2) + \ln f(v_y^2) + \ln f(v_z^2),$$

полученный результат продифференцируем по v_x^2:

$$\frac{\partial}{\partial(v_x^2)} \ln F(v^2) = \frac{1}{F} \frac{dF}{d(v^2)} \frac{\partial(v^2)}{\partial(v_x^2)} = \frac{1}{F} \frac{dF}{d(v^2)}.$$

Проекции скорости являются независимыми переменными, поэтому получаем

$$\frac{1}{F} \frac{dF}{d(v^2)} = \frac{1}{f} \frac{df}{d(v_x^2)}.$$

Равенство двух функций различных независимых переменных имеет место тогда и только тогда, когда они равны одной и той же постоянной. Полагая

$$\frac{1}{F} \frac{dF}{d(v^2)} = -\beta, \quad \frac{1}{f} \frac{df}{d(v_x^2)} = -\beta,$$

из решения полученных уравнений находим

$$F(v) = Be^{-\beta v^2}; \quad f(v_x) = Ae^{-\beta v_x^2}.$$

Очевидно, что $\beta > 0$, иначе, чем больше скорость, тем больше была бы ее вероятность. Постоянные A и B определяются из условия нормировки, причем из (2.5) следует, что $B = A^3$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\beta v_x^2} dv_x = 1.$$

Используя (П. 6)[1], находим

[1] См. «Приложение».

$$A = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2}.$$

Тогда распределение (2.4) для скоростей примет вид

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} dv_x dv_y dv_z, \tag{2.6}$$

а распределения для проекций — вид

$$dW(v_x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_x^2} dv_x, \tag{2.7}$$

$$dW(v_y) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_y^2} dv_y, \tag{2.8}$$

$$dW(v_z) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right) e^{-\beta v_z^2} dv_z. \tag{2.9}$$

Для полученных формул характерно наличие постоянного параметра β, который определяет число молекул с различными скоростями. Это специфическая характеристика состояния газовой системы. Ее появление связано с особенностями статистического метода исследования. Для выяснения физического смысла параметра распределения вычислим давление газа.

2.2*. Вычисление давления газа на стенку сосуда. Физический смысл параметра β

Рассмотрим упругое соударение молекулы со стенкой. При столкновении нормальная проекция скорости меняет знак, а касательная сохраняет свое значение. Если ось Oz перпендикулярна стенке (рис. 1), то

$$v_{2z} = -v_{1z};\ v_{2x} = v_{1x};\ v_{2y} = v_{1y},$$

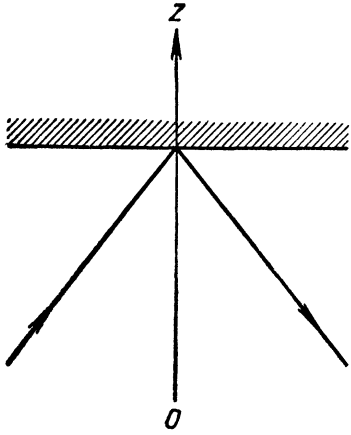

Рис. 1

$\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ есть скорость частицы до и после удара. Соответствующее изменение импульса

$$\Delta\vec{p} = 2mv_{2z}\vec{k}, \tag{2.10}$$

где $\vec{k}$ — единичный вектор по оси Oz.

При каждом соударении стенка получает равное по модулю, но противоположное по направлению приращение импульса. Пусть $\Delta\vec{\Pi}$ — импульс, полученный стенкой площадью S за время Δt. Учитывая законы механики, имеем $\Delta\vec{\Pi} = \vec{F}\Delta t$,

где $\vec{F}$ — средняя сила давления со стороны молекул на стенку. По определению отношение $\frac{F}{S}$ есть давление.

Основная трудность расчета давления заключается в том, что молекулы имеют разные скорости. Если бы у всех молекул была одна и та же проекция скорости v_z, то можно было бы рассуждать так: за время Δt все частицы в слое толщиной $v_z\Delta t$ дошли бы до стенки. Их среднее число равнялось бы объему этого прилегающего к стенке слоя $v_z\Delta tS$, умноженному на плотность газа n, т. е.

$$nv_z\Delta tS.$$

(Время Δt возьмем настолько малым, что произведение $v_z\Delta t$ будет меньше длины свободного пробега. Тогда столкновениями молекул друг с другом можно пренебречь.)

На самом деле только часть молекул имеет заданное значение v_z. В единице объема число таких частиц согласно распределению (2.9) будет равно

$$dn(v_z) = ndW(v_z) = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2} dv_z.$$

Отсюда среднее число частиц, имевших скорость v_z и ударившихся за время Δt о стенку, равно

$$dn(v_z)\, v_z S\Delta t = n\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2} v_z S\Delta t dv_z.$$

Частицы передадут стенке импульс, равный

$$2nm\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\beta v_z^2} v_z^2 dv_z S dt.$$

Проинтегрировав это выражение по v_z в пределах от 0 до ∞ (молекулы, двигающиеся от стенки и имеющие $v_z < 0$, не учитываются) и разделив результат на $S\Delta t$, получим:

$$P = 2mn\left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{1/2} \int_0^\infty v_z^2 e^{-\beta v_z^2} dv_z.$$

С помощью формулы (П.8) находим давление газа на стенку сосуда:

$$P = \frac{mn}{2\beta} = \frac{mN}{2\beta V}.$$

Сравнивая это соотношение с уравнением Менделеева — Клапейрона

$$PV = \frac{m}{\mu} RT = kNT,$$

устанавливаем, что

$$\beta = \frac{m}{2kT}. \qquad (2.11)$$

С помощью формулы (2.11) раскрывается физический смысл параметра β, входящего в закон распределения молекул по скоростям, а также выявляется статистический характер одной из основных термодинами-

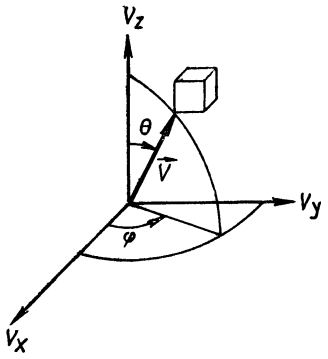

Рис. 2

ческих величин — температуры. Из сказанного следует, что температура есть особая мера интенсивности внутреннего движения: от температуры зависит, какая часть из всех молекул имеет те или иные скорости, а следовательно, и энергии.

2.3. Распределение Максвелла для модуля скорости. Энергия идеального газа

Распределение вероятностей для скоростей (2.6) допускает геометрическое истолкование: оно определяет вероятность попадания конца вектора скорости в элемент объема условного пространства скоростей, где по осям декартовых координат откладываются v_x, v_y и v_z (рис. 2). Перейдем к сферическим координатам v, θ и φ.

$$v_x = v \sin\theta \cos\varphi; \quad v_y = v \sin\theta \sin\varphi; \quad v_z = v \cos\theta;$$

$$\frac{\partial (v_x, v_y, v_z)}{\partial (v, \theta, \varphi)} = v^2 \sin\theta$$

(мы воспользовались здесь формулой (П.1)). Распределение Максвелла по скоростям в новых переменных примет вид

$$dW(v, \theta, \varphi) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi. \qquad (2.12)$$

Если выражение (2.12) проинтегрировать по θ и φ во всем интервале изменения этих переменных, то получим распределение вероятностей для модуля скорости:

$$dW(v) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi.$$

По θ и φ можно интегрировать независимо от переменной v:

$$\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \sin\theta d\theta d\varphi = 4\pi.$$

В результате получаем распределение

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2 dv, \qquad (2.13)$$

которое называется распределением Максвелла для модуля скорости.

Геометрическое истолкование этого соотношения заключается в следующем: формула (2.13) определяет вероятность того, что в условном пространстве скоростей конец вектора скорости попадает в элемент объема в виде шарового слоя между двумя сферами с радиусами v и $v + dv$. Этот элементарный объем равен $4\pi v^2 dv$, и он зависит от скорости. Это объясняет появление множителя v^2 в формуле (2.13).

С помощью распределения (2.13) найдем среднюю энергию частицы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\overline{mv^2}}{2} = 4\pi \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \frac{m}{2} \int_0^\infty v^4 e^{-\beta v^2} dv.$$

Применяя формулу (П.8), получаем:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3m}{4\beta} = \frac{3}{2} kT.$$

Энергия газа в целом равна числу частиц, умноженному на среднюю энергию одной частицы

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} NkT.$$

Заметим, что энергия и давление связаны соотношением

$$PV = \frac{2}{3} U.$$

2.4. Свойства максвелловского распределения по скоростям

Пусть в сосуде имеется N частиц идеального газа. Произведение $NdW(v)$ есть число молекул $dN(v)$, скорость которых заключена в интервале от v до $v + dv$. Согласно (2.11) и (2.13)

$$dN(v) = \rho(v)\, dv,$$

где

$$\rho(v) = 4\pi N \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-\beta v^2} v^2,$$

а

$$\beta = \frac{m}{2kT}.$$

Функция $\rho(v)$ называется функцией статистического распределения молекул по скоростям. Отношение

$$\frac{\rho(v)}{N} = \frac{1}{N} \frac{dN(v)}{dv}$$

определяет концентрацию молекул с тем или иным значением скорости. Она равна плотности вероятности для модуля скорости.

Аналогичные характеристики могут быть введены для каждой из проекций и для полной скорости частицы.

На рисунках 3, *а* и 3, *б* даны графики плотности вероятности для модуля скорости и проекции. На первом из них кривая имеет максимум. Это объясняется тем, что функция $\rho(v)$ состоит из двух сомножителей, один из которых растет, а другой убывает с ростом скорости v.

Дифференцируя $\rho(v)$ по v и приравнивая производную нулю, находим точку максимума — наиболее вероятное значение скорости молекулы:

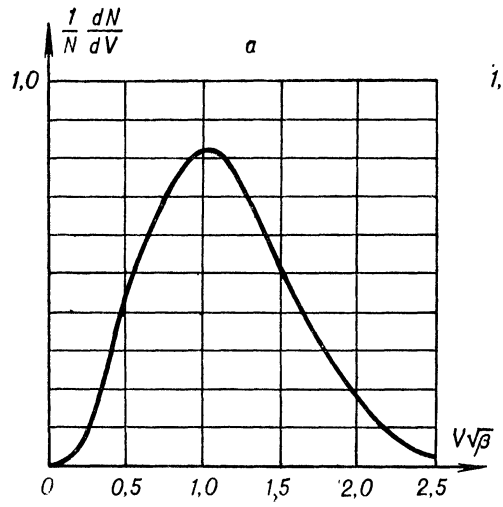

Рис. 3, *а* Максвелловское распределение для модуля скорости

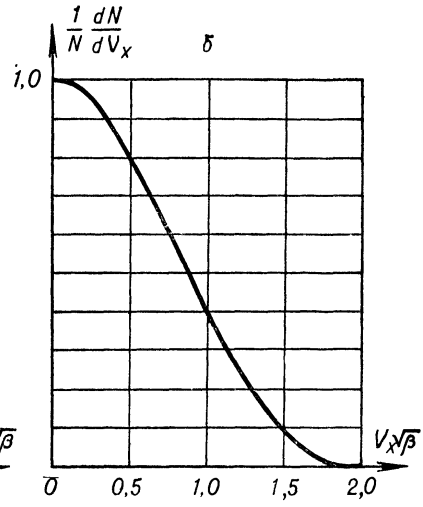

Рис. 3, *б* Максвелловское распределение для проекции скорости

$$\frac{d}{dv}\left(e^{-\beta v^2} v^2\right) = 0.$$

Отсюда

$$v_{\text{н.в}} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{2.14}$$

(Тем самым разъясняется, почему по оси абсцисс (рис. 3, *а*) откладывается переменная $v\sqrt{\beta}$. Она равна отношению $\frac{v}{v_{\text{н.в}}}$.)

С помощью формул (П.5) и (П.8) находим среднее значение скорости и средний квадрат скорости:

$$\bar{v} = \int_0^\infty v dW(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \tag{2.15}$$

$$\bar{v^2} = \int_0^\infty v^2 dW(v) = \frac{3}{2\beta} = \frac{3kT}{m}. \tag{2.16}$$

Эти данные позволяют найти δ_v. Согласно (2.15), (2.16) и (1.2)

$$\delta_v \approx \frac{1}{2} v_{\text{н.в}}.$$

Отсюда видно, что максимум не является острым, поэтому график функции статистического распределения по скоростям плавно спадает по обе стороны от точки $v = v_{\text{н.в}}$, причем медленнее в сторону больших скоростей. Эта асимметрия кривой приводит к тому, что $v_{\text{н.в}} \neq \bar{v}$.

Численные оценки показывают, что примерно 57% молекул имеют скорости, большие $v_{\text{н.в}}$. В то же время для 87% молекул скорость

принимает значения от $\frac{1}{2} v_{н.в}$ до $2v_{н.в}$. Заметим, что при любых температурах имеется некоторое число очень быстрых или очень медленных частиц.

С ростом температуры график распределения становится более пологим (рис. 4), возрастает относительное число быстрых частиц, поэтому высота максимума снижается и он смещается вправо, в сторону больших скоростей, однако площадь под кривой сохраняет свое значение (она равна 1).

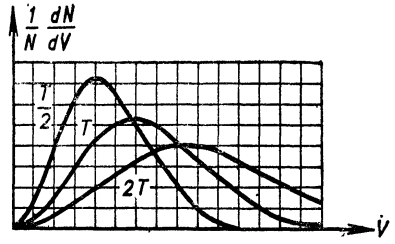

Рис. 4 Максвелловское распределение при разных температурах

График распределения для проекции скорости изображен на рисунке 3, *б*. Кривая построена только для положительных значений v_x. Ветвь при отрицательных значениях проекции скорости симметрична указанной на рисунке. Как легко видеть, $\overline{v}_x = 0$. Этот результат есть следствие того, что оба направления движения являются равновероятными.

Распределение Максвелла неоднократно и очень тщательно проверялось экспериментально. Опыт подтверждает правильность изложенных выше положений молекулярно-кинетической теории. Таким образом, метод исследования, рассмотренный в данном параграфе, оказался весьма эффективным. Однако он пригоден для изучения только идеального газа. В истории развития науки вслед за молекулярно-кинетической теорией были выработаны методы статистической физики, пригодные для изучения любых макроскопических систем. Основы этих методов были заложены в работах Дж. Гиббса.

Задачи к главе I

1.1. Все значения величины x в интервале от a до b являются равновероятными. Записать выражение для плотности вероятности и найти $\overline{x}$, $\overline{x^2}$, δ_x.

1.2. Найти вероятность выпадения 10 очков при одновременном бросании двух игральных костей.

Ответ: 1/12.

1.3. Воспользовавшись формулами из «Приложения», нормировать гауссовское распределение вероятностей (1.4) и вычислить δ_x.

1.4. Материальная точка совершает гармонические колебания, которые описываются уравнением $x = a \cos \omega t$. Найти вероятность ее обнаружения на отрезке от x до $x + dx$.

Решение.

Вероятность $dW(x)$ обнаружения точки на бесконечно малом отрезке dx оси Ox определяется отношением времени ее пребывания на этом отрезке dt к полупериоду колебаний как интервалу времени, за которое она проходит хотя бы раз все возможные положения:

$$dW(x) = \frac{dt}{T/2}.$$

Как известно,

$$T = \frac{2\pi}{\omega}.$$

Что касается dt, то оно равно

$$dt = \frac{dx}{\dot{v}}.$$

Вычислим скорость точки:

$$v = |\dot{x}| = a\omega\,|\sin\omega t\,| = \omega\sqrt{a^2 - x^2}.$$

Таким образом,

$$dW(x) = \frac{dx}{\pi\sqrt{a^2 - x^2}}.$$

1.5. Найти число молекул воздуха в объеме 1 см^3 при нормальных условиях, в 1 см^3 воды и число атомов в объеме 1 см^3 твердого тела, плотность которого $5 \cdot 10^3$ кг/м^3.

Ответ. $3 \cdot 10^{19}$, $3 \cdot 10^{22}$, $1 \cdot 10^{23}$ (1/см^3).

1.6. Вычислить среднее значение относительной скорости двух молекул идеального газа.

Решение.

Запишем вероятность того, что одна молекула имеет скорость $\vec{v}_1$, а вторая $\vec{v}_2$. По теореме умножения вероятностей с помощью (2.6) находим

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^3 e^{-\beta(v_1^2 + v_2^2)}\, dv_{1x}dv_{1y}v_{1z}dv_{2x}dv_{2y}dv_{2z}. \qquad (1)$$

Согласно (2.11)

$$\beta = m/2\kappa T. \qquad (2)$$

Как известно из механики, движение системы из двух частиц всегда может быть сведено к движению центра масс этой системы и относительному движению частиц по отношению друг к другу. Положение центра масс определяется формулой

$$\vec{R} = \frac{m_1\vec{r}_1 + m_2\vec{r}_2}{m_1 + m_2} = \frac{1}{2}(\vec{r}_1 + \vec{r}_2)$$

(при $m_1 = m_2 = m$). Скорость центра масс равна

$$\vec{v} = \dot{\vec{R}} = \frac{1}{2}(\vec{v}_1 + \vec{v}_2).$$

Если ввести вектор расстояния между частицами $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, то скорость относительного движения второй частицы по отношению к первой равна

$$\vec{u} = \dot{\vec{r}} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1.$$

Так как $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ однозначно связаны с $\vec{v}$ и $\vec{u}$, то вероятность иметь скорость центра масс, равную $\vec{v}$, и относительную скорость, равную $\vec{u}$, оказывается такой же, как вероятность того, что молекулы обладают скоростями $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$. Чтобы получить распределение вероятностей для скоростей $\vec{v}$ и $\vec{u}$, достаточно в формуле (1) перейти к переменным v_x, v_y, v_z и u_x, u_y, u_z. Прежние и новые переменные связаны соотношениями

$$v_{1x} = v_x - \frac{1}{2}u_x; \qquad v_{2x} = v_x + \frac{1}{2}u_x;$$

$$v_{1y} = v_y - \frac{1}{2}u_y; \qquad v_{2y} = v_y + \frac{1}{2}u_y;$$

$$v_{1z} = v_z - \frac{1}{2}u_z; \qquad v_{2z} = v_z + \frac{1}{2}u_z.$$

Вычислим якобиан преобразования [см. (П. 1)]:

$$\frac{\partial (v_{1x}, v_{1y}, v_{1z}, v_{2x}, v_{2y}, v_{2z})}{\partial (v_x, v_y, v_z, u_x, u_y, u_z)} = 1.$$

Кроме того, заметим, что

$$v_1^2 + v_2^2 = 2v^2 + \frac{1}{2}u^2.$$

Отсюда

$$dW(\vec{v}, \vec{u}) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^3 e^{-\beta\left(2v^2+\frac{1}{2}u^2\right)} dv_x dv_y dv_z du_x du_y du_z.$$

Найденное выражение представляет собой произведение двух распределений вероятности:

$$dW(\vec{v}) = \left(\frac{2\beta}{\pi}\right)^{3/2} e^{-2\beta v^2} dv_x dv_y dv_z \tag{3}$$

для скорости центра масс и

$$dW(\vec{u}) = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-\frac{\beta u^2}{2}} du_x du_y du_z$$

для относительной скорости, что отражает независимость этих двух величин: при заданной скорости $\vec{v}$ может быть любое значение $\vec{u}$.

Если учесть определение постоянной β [см. (2)], то формально мы имеем два распределения Максвелла: для частицы со скоростью $\vec{v}$ и удвоенной массой и для частицы со скоростью $\vec{u}$ и массой, равной $\frac{m}{2}$. Физически полученный результат совершенно закономерен. Если бы обе частицы были жестко связаны, то для скорости такой системы распределение Максвелла имело бы вид (3). С другой стороны, относительное движение есть самостоятельная степень свободы системы двух частиц. И его всегда можно свести к движению второй частицы относительно неподвижной первой, если ее массу принять равной приведенной массе системы

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m}{2}.$$

Без дополнительных выкладок мы получим среднее значение относительной скорости $\bar{u}$, если в формуле для средней скорости по распределению Максвелла (2.15) положим $m = \mu$. Тогда $\bar{u} = \sqrt{\frac{8\kappa T}{\pi\mu}} = \bar{v}\sqrt{2}$,

где $\bar{v}$ — средняя скорость теплового движения молекул.

Глава II
ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПРИНЦИПЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

§ 3. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ В КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКЕ

3.1. Предмет и метод статистической физики

Предмет статистической физики составляют закономерности взаимодействий и свойства макроскопических тел, обусловленные тем, что макроскопические тела состоят из большого числа частиц. Так, в объеме 1 см^3 воздуха при нормальных условиях содержится примерно $3 \cdot 10^{19}$ молекул. Системы с таким числом частиц имеют специфические особенности, для объяснения которых оказывается недостаточным знать только законы механического движения и взаимодействия отдельных частиц.

Укажем, например, на характерную независимость состояния системы от начальных условий: каким бы способом не заполнять сосуд газом, в конечном итоге установится равновесное состояние, при котором в любой точке сосуда свойства газа будут одни и те же. При этом процесс установления равновесия является необратимым во времени. Механика же имеет дело только с принципиально обратимыми движениями.

Если использовать классическую механику для описания поведения микрочастиц в системе, то для изучения движения всех молекул газа следует записать $3 \cdot 19^{19}$ взаимосвязанных уравнений Ньютона. Представляется, что, решая эту систему уравнений, можно в принципе рассчитать поведение газа, но практически эту систему решить нельзя вследствие ее сложности. Кроме того, у нас нет информации о начальных положениях и скоростях всех частиц, и даже если бы решение и было получено, то формулы были бы столь громоздкими, что никаких сведений получить из них невозможно.

Поэтому для расчета свойств больших тел по движению составляющих их микрочастиц необходимы методы, качественно отличные от механических. Необходимо отказаться от попыток проследить в деталях за движением каждой частицы и воспользоваться представлением о неупорядоченности, хаотичности их движения. Те или иные состояния движения частицы оказывается допустимым рассматривать как случайные события. Тем самым открывается путь для применения вероятностных методов при исследовании свойств макроскопических тел. Ясно, что при таком подходе наиболее важным моментом будет установление закона распределения вероятностей для различных состояний отдельных частиц или всей системы в целом.

Общая физическая теория систем, состоящих из большого числа частиц, называется статистической физикой. Сфера ее приложений очень широка: газы и жидкости, твердые тела и плазма, электроны в металлах, электромагнитное излучение, звездные системы — самые различные макроскопические объекты и явления могут быть предметом ее изучения.

Как уже говорилось, для этой науки характерно использование вероятностно-статистических методов. В каждом случае исходят из тех или иных представлений о структуре макроскопического тела и формах взаимодействия между составляющими его элементами. Если ввести некоторый закон распределения вероятностей для состояний системы, то становится возможным рассчитать значения ее макроскопических характеристик (давления, энергии, энтропии и т. д.) при заданных внешних условиях и установить связи между ними. Таков метод статистической физики, к детальному разбору его мы сейчас и приступаем.

3.2. Микроскопическое состояние

При изучении макроскопической системы в статистической физике исходят из определенной ее модели. Сначала выделяются элементарные структурные единицы, из которых построена система. Далее необходимо указать, как они взаимодействуют друг с другом и как средствами классической или квантовой механики описывается движение частиц.

Статистическая физика рассматривает только такие виды движения внутри системы, которые имеют неупорядоченный, хаотический характер. В зависимости от интенсивности движения и взаимодействия между частицами в тепловое движение вовлекается вещество на разных структурных уровнях. При комнатных температурах это молекулы. С повышением температуры следует говорить об атомах, так как молекулы при достаточно высоких температурах интенсивно распадаются. При температурах порядка 10^4 К атомы ионизуются, а при 10^6 К начинаются ядерные превращения материи. В дальнейшем, если не будет оговорен конкретный состав, мы будем считать вещество состоящим из молекул.

Для описания движения микрочастиц применяется квантовая механика, но для описания поступательного движения молекул можно применять и классическую механику. (Даже для легчайшей из молекул — молекулы водорода — длина волны де Бройля меньше, чем 10^{-10} м.) Мы используем представление о частице как материальной точке. Считаем, что в каждый момент времени частица имеет определенное положение в пространстве и импульс, которые задаются векторами $\vec{r} = (x, y, z)$ и $\vec{p} = (p_x, p_y, p_z)$. Вместо декартовых координат и декартовых проекций импульса можно взять шесть других величин: три обобщенные координаты q_i и три обобщенных импульса p_i, — это в ряде случаев упростит выкладки. Система из N частиц целиком описывается $6N$ переменными. *Одновременное задание $3N$ координат частиц*

и $3N$ импульсов определяет микроскопическое состояние системы. Микроскопическое состояние, микроскопическое описание системы сопоставим с макроскопическим состоянием, макроскопическим описанием системы, которые сводятся к заданию немногих термодинамических параметров. Это два уровня информации о системе — детальный и крупноплановый.

С течением времени координаты и импульсы частиц изменяются, — следовательно, изменяется и микросостояние системы. В статистической физике движение системы удобно описывать уравнениями Гамильтона:

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \dfrac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\dfrac{\partial H}{\partial q_i} \quad (i = 1,2. \ \ldots, \ 3N). \end{cases} \tag{3.1}$$

Функция Гамильтона (для свободных от связей частиц и потенциальных сил, действующих на них) есть энергия системы, выраженная через обобщенные координаты и обобщенные импульсы:

$$H = E\,(q_i, \ p_i).$$

В декартовых координатах

$$H = \sum_{i=1}^{N} \frac{p_i^2}{2m_i} + U\,(\lambda, \ \vec{r}_1, \ \vec{r}_2, \ \ldots \ , \ \vec{r}_N).$$

Первое слагаемое есть суммарная кинетическая энергия частиц, второе — потенциальная энергия их взаимодействия друг с другом и внешними телами. λ обозначает параметры внешнего воздействия на систему (например, характеристики наложенных полей, объем и т. д.). Часто потенциальную энергию можно представить в виде суммы последовательных членов, первый из которых определяет взаимодействие каждой из частиц с внешними полями, второй — задает потенциальную энергию попарного взаимодействия частиц, последующие относятся к более сложным видам взаимодействий:

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i\,(\lambda, \ \vec{r}_i) + \sum_{i=1}^{N} \sum_{k>i}^{N} U_{ik}\,(\vec{r}_i, \ \vec{r}_k) + \ \ldots$$

Если взаимодействие между молекулами отсутствует или оно пренебрежимо мало, то

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i\,(\lambda, \ \vec{r}_i). \tag{3.2}$$

Система, потенциальная энергия которой выражается формулой (3.2), в статистической физике называется идеальным газом.

3.3. Фазовое пространство

Для математического описания состояния системы из N частиц вводится условное пространство $6N$ измерений, в котором по осям декартовых координат откладываются обобщенные координаты и импульсы всех частиц системы. Оно называется фазовым пространством. Каждая точка в нем имеет $6N$ координат $(q_i, \ p_i)$ и изображает опре-

деленное микросостояние всей системы в целом. Изображающая, или фазовая, точка с течением времени меняет свое положение в фазовом пространстве. Линия ее движения называется фазовой траекторией. Уравнение фазовой кривой можно задать $6N$ функциями

$$q_i = q_i(t); \quad p_i = p_i(t); \quad i = 1, 2, \ldots, 3N, \tag{3.3}$$

которые являются решениями уравнений Гамильтона (3.1). Фазовая траектория описывает последовательную во времени смену микросостояний системы. Ее не следует путать с перемещением частиц в реальном трехмерном физическом пространстве.

Элемент объема фазового пространства $d\Gamma$ равен

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \ldots dq_{3N}\, dp_1 dp_2 \ldots dp_{3N} \tag{3.4}$$

или, в кратком обозначении,

$$d\Gamma = dqdp. \tag{3.5}$$

Если q_i — декартовы координаты точек в реальном пространстве, то

$$d\Gamma = \prod_{i=1}^{N} (dxdydzdp_x dp_y dp_z)_i$$

или

$$d\Gamma = drdp. \tag{3.6}$$

Фазовое пространство можно разбить на два подпространства: пространство импульсов и пространство конфигураций. В первом из них по $3N$ осям координат откладываются обобщенные импульсы, а во втором — обобщенные координаты частиц, входящих в систему. Иногда фазовое пространство разбивают на N подпространств, соответствующих каждой частице. Эти подпространства 6-мерны. При любых разбиениях на подпространства элемент объема $d\Gamma$ равен произведению соответствующих элементов объема подпространств.

Все микросостояния изолированной системы лежат в конечном объеме фазового пространства. Это связано с тем, что координаты и импульсы частиц изменяются в ограниченных пределах.

Объем g фазового пространства одной частицы, свободно движущейся в объеме V физического пространства и имеющей энергию ε в интервале от 0 до ε_0, равен

$$g = \int dg = \int dxdydzdp_x dp_y dp_z.$$

Пределы изменения координат x, y и z ограничены объемом сосуда, в котором находится газ. Положение частицы в пространстве никак не связано с ее импульсом. Поэтому по пространственным переменным можно интегрировать независимо от интегрирования по проекциям импульса:

$$g = \int_V dxdydz \int dp_x dp_y dp_z = V \int dp_x dp_y dp_z.$$

Для нахождения пределов изменения проекций импульса учтем связь между энергией и импульсом:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m}.$$

Если $0 \leqslant \varepsilon \leqslant \varepsilon_0$, то $0 \leqslant p \leqslant p_0$, где $p_0 = \sqrt{2m\varepsilon_0}$. Возможны любые направления движения, поэтому

$$-p_0 \leqslant p_x \leqslant p_0; \quad -p_0 \leqslant p_y \leqslant p_0; \quad -p_0 \leqslant p_z \leqslant p_0.$$

Но в любой момент

$$p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 = p^2.$$

Отсюда видно, что все допустимые микросостояния частицы заполняют в подпространстве импульсов сферу радиусом p_0. Ее объем равен

$$\int dp_x dp_y dp_z = \frac{4\pi}{3} p_0^3.$$

Для фазового объема g получаем выражение

$$g = \frac{4\pi}{3} V (2m\varepsilon_0)^{3/2}. \tag{3.7}$$

Отсюда следует, что всем микросостояниям частицы с энергиями от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$ соответствует элементарный фазовый объем

$$dg = \frac{\partial g}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = 4\pi m V \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \tag{3.8}$$

Пусть в сосуде объемом V находится N одинаковых частиц. Требуется найти фазовый объем Г для всей системы, если суммарная энергия частиц может принимать любые значения от 0 до E.

Каждая частица может находиться в любом месте объема V и иметь любое направление движения. Взаимодействие между молекулами вызывает изменение их энергии, но все допустимые значения энергии одной частицы лежат в пределах от 0 до E.

Разобьем фазовое пространство на подпространства координат и импульсов:

$$\Gamma = \int d\Gamma = \int \prod_{i=1}^{N} (dxdydz)_i \int \prod_{i=1}^{N} (dp_x dp_y dp_z)_i. \tag{3.9}$$

Координаты всех частиц изменяются независимо в пределах объема, занимаемого газом. Поэтому

$$\int \prod_{i=1}^{N} (dxdydz)_i = \prod_{i=1}^{N} \int (dxdydz)_i = V^N.$$

Энергия системы равна сумме кинетических энергий частиц. При этом должно выполняться неравенство

$$0 \leqslant \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)_i \leqslant E. \tag{3.10}$$

Это неравенство показывает, что изменения проекций импульсов

нельзя считать независимыми. Каждая из проекций пробегает весь интервал значений между $-\sqrt{2mE}$ и $\sqrt{2mE}$. Отсюда видно, что неравенство (3.10) выделяет в пространстве импульсов сферу, имеющую радиус R, равный $\sqrt{2mE}$, центр которой помещается в начале координат. Интеграл по импульсам в (3.9) равен объему этой сферы.

Число измерений в импульсном пространстве равно $3N$. Из соображений размерности следует, что объем $3N$-мерного шара должен быть пропорционален R^{3N}. Числовое значение коэффициента пропорциональности нам не потребуется.

Таким образом, получаем, что

$$\Gamma = D_N E^{\frac{3N}{2}} V^N, \tag{3.11}$$

где D_N — постоянный множитель, не зависящий от энергии и объема системы. Найдем еще фазовый объем газовой системы, приходящийся на интервал энергии dE. Он равен

$$d\Gamma = \text{const}\, V^N E^{\frac{3N}{2}-1} dE. \tag{3.12}$$

§ 4. МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОСТОЯНИЯ КВАНТОВОЙ СИСТЕМЫ

4.1. Задание микросостояния квантовой системы

Для замкнутой системы, находящейся в стационарных внешних условиях, возможны состояния с определенной энергией E[1]. Эти состояния описываются волновыми функциями ψ_α, которые вместе с допустимыми значениями E_α находятся из уравнения Шредингера:

$$\hat{H}\psi_\alpha = E_\alpha \psi_\alpha, \tag{4.1}$$

где

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i\right) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N).$$

Оператор Δ_i есть оператор Лапласа по координатам i-й частицы. Оператор потенциальной энергии совпадает с выражением для потенциальной энергии, находимой по правилам классической механики. Функции состояния ψ_α зависят от координат всех частиц. Знание волновых функций в статистической физике не обязательно: достаточно знать уровни энергии E_α, кратность их вырождения и найти набор квантовых чисел α, полностью определяющих состояние системы.

---

[1] Система изолирована, если не подвергается внешним воздействиям. В замкнутой системе сохраняется энергия и число частиц, но это понятие шире понятия изолированной системы: замкнутая система может находиться в консервативном внешнем поле.

Уравнение (4.1) можно решить только приближенно. Исключением является идеальный газ, в котором взаимодействием между частицами можно пренебречь. В этом случае волновую функцию системы можно представить произведением волновых функций отдельных частиц:

$$\psi_\alpha(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N) = \psi_{\alpha_1}(\vec{r}_1)\,\psi_{\alpha_2}(\vec{r}_2)\ldots\psi_{\alpha_N}(\vec{r}_N).$$

В свою очередь $\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i)$ находятся из уравнений Шредингера для отдельных частиц:

$$\begin{cases} \hat{H}_i\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i) = \varepsilon_{\alpha_i}\psi_{\alpha_i}(\vec{r}_i), \\ \hat{H}_i = -\dfrac{\hbar^2}{2m_i}\Delta_i + U(\lambda, \vec{r}_i). \end{cases} \tag{4.2}$$

Индексы α_i обозначают квантовые состояния, в которых могут находиться отдельные частицы. При этом $\alpha = \{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_N\}$ и

$$E_\alpha = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{\alpha_i}.$$

Рассмотрим задачу, в которой молекулы газа свободно движутся в сосуде кубической формы с ребром a. Все молекулы одинаковы и находятся в одинаковых условиях, поэтому одночастичные уравнения (4.2) имеют один и тот же вид и одни и те же решения для всех частиц. Решив одно из уравнений, найдем все состояния, в которых может находиться любая молекула. Как известно из курса квантовой механики, состояния молекулы в условиях рассматриваемой задачи определяются тройкой квантовых чисел n_1, n_2 и n_3, принимающих независимо друг от друга значения, равные числам натурального ряда. Энергия частицы

$$\varepsilon = \frac{\pi^2\hbar^2}{2ma^2}(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \tag{4.3}$$

Очевидно, следует положить

$$\alpha_i = \{n_1, n_2, n_3\}.$$

Задание N наборов квантовых чисел (n_1, n_2, n_3) полностью определяет состояние газа. Задание микросостояния системы свелось к описанию квантового состояния каждой частицы.

Учтем теперь наличие взаимодействия между молекулами, в этом случае нельзя говорить об отдельных частицах и их состояниях, а нужно рассматривать всю систему в целом. Однако существует много задач, в которых взаимодействие между частями системы настолько слабо, что можно говорить (приближенно, но с достаточной точностью) о квантовых состояниях каждой отдельной части. Это могут быть молекулы или их группы, блоки макроскопических размеров и т. д. Назовем их квазинезависимыми подсистемами. Взаимодействие между ними проявляется только в том, что оно вынуждает подсистемы совершать переходы между допустимыми для них квантовыми состояниями. *Описание микросостояния на квантовом языке состоит в перечислении квантовых состояний всех квазинезависимых подсистем, из которых состоит система.*

При наличии взаимодействия система с течением времени будет переходить из одного микросостояния в другое. Строго говоря, состояние системы не стационарно, и поэтому согласно квантовой механике ее энергия не имеет определенного значения. Однако неопределенность энергии макроскопической системы настолько мала, что ее можно считать заданной. Кроме того, справедливо приближенное равенство

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i, \tag{4.4}$$

где сумма берется по всем квазинезависимым друг от друга частям системы.

4.2. Расчет числа возможных состояний для идеального газа

В статистической физике принципиальную важность имеет такая характеристика системы, как число возможных для нее квантовых состояний при заданных значениях энергии и внешних параметров.

Найдем это число для идеального газа. В качестве отдельных подсистем здесь выступают молекулы. Для описания состояний каждой частицы воспользуемся формулой (4.3).

Определим сначала число возможных состояний одной молекулы при энергиях $0 \leqslant \varepsilon \leqslant \varepsilon_0$. Для этого введем условное пространство квантовых состояний, в котором по осям декартовых координат откладываются числа n_1, n_2 и n_3 (рис. 5). У нас $1 \leqslant n_i \leqslant n_0$ ($i = 1, 2, 3$), а

$$n_0 = \left(\frac{2ma^2\varepsilon_0}{\pi^2\hbar^2}\right)^{1/2}$$

[см. формулу (4.3)]. Каждой точке с целыми значениями n_1, n_2 и n_3 соответствует одно состояние. Точки, изображающие состояния молекул, лежат в первом октанте в пределах сферы радиуса n_0. Число этих точек при достаточно большом значении n_0 будет очень близко к величине объема части шара, которая заключена в первом октанте. Дело в том, что на каждую точку приходится единица объема условного пространства. Отсюда число состояний равно

$$\zeta \approx \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3}\pi n_0^3 = \frac{V\,(2m\varepsilon_0)^{3/2}}{6\pi^2\hbar^3}; \quad V = a^3. \tag{4.5}$$

Сделаем оценки значений всех величин для водорода, находящегося при нормальных условиях ($P = 1$ атм, $T = 273$ К). Средняя энергия молекулы $\overline{\varepsilon} \sim kT \sim 0{,}02$ эВ. Если объем, занимаемый газом, равен 1 см^3, а масса частицы — $m \sim 3 \cdot 10^{-24}$ г, то $n_0 \sim 10^8$ и $\xi\,(\overline{\varepsilon}) \sim 10^{24}$. Таким образом, число допустимых состояний для молекул газа очень

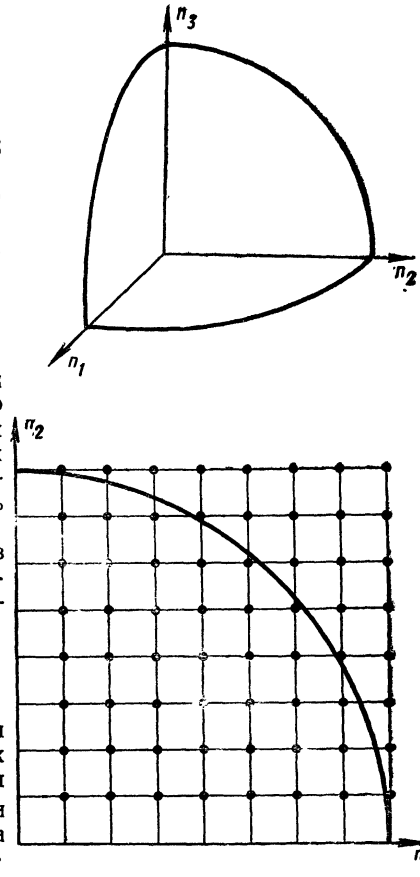

Рис. 5

велико. Более того, очень большим будет число состояний, приходящихся даже на весьма малый интервал энергии. Согласно (4.5)

$$d\zeta = \frac{\partial \zeta}{\partial \varepsilon} d\varepsilon = \frac{mV}{2\pi^2\hbar^3} \sqrt{2m\varepsilon} d\varepsilon. \tag{4.6}$$

Если $\varepsilon \sim 0{,}02$ эВ и $\Delta\overline{\varepsilon} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ эВ, что составляет $1/10^4$ от средней энергии теплового движения, то $\Delta\xi \sim 10^{20}$.

Все микросостояния системы из двух независимых частиц можно получить, комбинируя каждое допустимое состояние первой частицы с каждым возможным состоянием второй. Если первая частица имеет ξ_1 различных состояний, а вторая — ξ_2, то система обладает числом микросостояний Ω, равным $\xi_1\xi_2$. Для совокупности N молекул идеального газа число состояний равно

$$\Omega = \prod_{i=1}^{N} \zeta_i.$$

Если любая из молекул имеет энергию в интервале $0{,}02 \pm 2 \cdot 10^{-6}$ эВ, то $\Omega \sim 10^{20 \cdot N}$. При нормальных условиях $N \sim 10^{19}$ и $\Omega \sim 10^{20 \cdot 10^{19}}$. Данные оценки, в сущности, справедливы для любой системы, имеющей $3N$ степеней свободы. Отсюда видно, что число возможных микросостояний для любой макросистемы исключительно велико. Обычно имеет место быстрая смена микросостояний. Так молекула газа испытывает примерно 10^{12} столкновений в секунду, что соответствует $10^{19} \cdot 10^{12} = 10^{31}$ изменениям микросостояний всей системы.

4.3. Соотношение неопределенностей и число квантовых состояний

Расчет числа квантовых состояний облегчается, если использовать следующий приближенный метод. Обратим внимание на сходство формул (3.8) и (4.6). Сравнивая их, видим, что объем фазового пространства dg, соответствующий всем состояниям одной классической частицы с энергией, изменяющейся в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, пропорционален числу квантовых состояний той же частицы $d\zeta$. Причем

$$d\zeta = \frac{dg}{(2\pi\hbar)^3}. \tag{4.7}$$

Полученный результат обобщается на любую систему, имеющую f степеней свободы. Число квантовых состояний $d\Omega$, соответствующее элементу объема фазового пространства $d\Gamma$, определяется соотношением

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}, \tag{4.8}$$

где

$$d\Gamma = dq_1,\ dq_2\ \ldots\ dq_f,\ dp_1,\ dp_2\ \ldots\ dp_f.$$

В обоснование формулы (4.8) напомним, что в квантовой механике пространственная координата q_i и сопряженный ей импульс p_i не могут быть одновременно точно заданы. Микроскопическому объекту значения этих величин могут быть приписаны лишь в пределах неопределенностей Δq_i и Δp_i, связанных неравенством Гейзенберга

$$\Delta q_i \Delta p_i \geqslant \hbar. \tag{4.9}$$

Поэтому квантовому состоянию нельзя сопоставить фазовую точку.

Ему соответствует некоторый объем фазового пространства $\Delta\Gamma$, равный произведению неопределенностей

$$\prod_{i=1}^{f} \Delta q_i \Delta p_i.$$

Согласно соотношению (4.9) $\Delta\Gamma \geqslant \hbar^f$. Для макроскопических систем с большой точностью выполняется приближенное равенство $\Delta\Gamma \approx (2\pi\hbar)^f$. Эта формула тем точнее, чем ближе движение частиц к классическому, что можно увидеть на примере соотношения (4.7).

Поступательное движение молекул идеального газа является квазиклассическим. Поэтому для одноатомного газа справедливы формулы

$$d\Omega = \frac{d\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}} \tag{4.10}$$

и

$$\Omega = \frac{\Gamma}{(2\pi\hbar)^{3N}}. \tag{4.11}$$

Здесь Ω — число квантовых состояний, а Γ — фазовый объем, охватывающий все точки фазового пространства системы. Существенно, что интервалы изменения координат и импульсов рассчитываются по законам классической механики.

Заметим, что выражения (4.8), (4.10) и (4.11) выведены на основе учета некоторых связей между классическим и квантовым описанием движения частиц и не отражают всех квантовых особенностей поведения микрообъектов. В частности, формула (4.8) включает только те степени свободы, которые относятся к движению частиц в пространстве, и не учитывает внутренних степеней свободы, например их спина.

Пусть, например, частица имеет ξ различных ориентаций вектора спина. Если с помощью формул (3.8) и (4.7) вычислить число ее состояний, приходящееся на интервал энергии $d\varepsilon$, то мы не получим правильный результат. На самом деле число состояний будет в ξ раз больше. Окончательное выражение записывается в виде

$$d\zeta^* = aV\sqrt{\varepsilon}d\varepsilon, \tag{4.12}$$

где

$$a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3\sqrt{2}}.$$

Если s — квантовое число, определяющее спин частицы, то $\xi = 2s + 1$. Для электронов, протонов и нейтронов $s = \frac{1}{2}$ и $\xi = 2$. При $s = 1$ $\xi = 3$. Исключение представляют фотоны. У них при единичном спине существуют только две возможные ориентации вектора спина относительно направления их движения. Поэтому для фотонов $\xi = 2$.

Далее укажем, что формула (4.8) и следующие из нее соотношения (4.10) и (4.11) не учитывают тождественности частиц. Если микроча-

стицы неразличимы, то все состояния системы, отличающиеся только перестановкой частиц по возможным для них квантовым состояниям, принимаются за одно микросостояние. Кроме того, в системах, состоящих из одинаковых фермионов (частиц с полуцелым спином), реализуются только те микросостояния, в которых все частицы находятся в разных квантовых состояниях. Следовательно, нельзя записать общего выражения для числа квантовых состояний для всех без исключения систем.

Рассмотрим идеальный газ, состоящий из частиц без спина. Если движение молекул близко к классическому, то можно воспользоваться формулой (4.11), введя в нее поправку на тождественность частиц.

Микросостояние газа определяется совокупностью квантовых состояний отдельных молекул. Его можно описать выражением

$$(1)_{\alpha_1},\ (2)_{\alpha_2}\ \ldots\ (N)_{\alpha_N},$$

где цифры в скобках обозначают частицы, а индексы α_l — их квантовые состояния. Допустим, что все молекулы находятся в различных квантовых состояниях (нет совпадающих индексов α_l). Такая ситуация является типичной для «почти классического» газа (см. § 21.5).

Каждый набор индексов $\{\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_N\}$ отвечает некоторому микросостоянию. Среди всевозможных наборов есть такие, которые отличаются только перестановкой индексов. Если все частицы различны, то любая перестановка индексов приводит к новому микросостоянию. Для такой системы число микросостояний равно числу различных наборов чисел α_l, умноженному на $N!$. Если же имеет место тождественность частиц, то число микросостояний совпадает с числом неодинаковых наборов индексов α_l, т. е. оказывается в $N!$ раз меньше.

Молекуле газа, находящейся в α-м квантовом состоянии, можно приписать определенные значения координат и импульсов (в пределах точности, которые вытекают из соотношений неопределенности Гейзенберга). Пусть частица a имеет значения обобщенных координат и импульсов q_1 и p_1, а частица b — q_2 и p_2. Переставим частицы местами. Теперь состояние молекулы a характеризуется величинами q_2 и p_2, а молекулы b — q_1 и p_1. Для классической системы микросостояния $(a)_{q_1p_1}(b)_{q_2p_2}$ и $(a)_{q_2p_2}(b)_{q_1p_1}$ различны. Для квантовой системы мы имеем дело в обоих случаях с одним и тем же микросостоянием.

Когда формула (4.11) применяется к системе из двух частиц, то в фазовый объем Γ входит как точка $q_a = q_1,\ p_a = p_1,\ q_b = q_2,\ p_b = p_2$, так и точка $q_a = q_2,\ p_a = p_2,\ q_b = q_1,\ p_b = p_1$. Поэтому вычисление дает вдвое большее число микросостояний, чем оно есть на самом деле. Для системы из N частиц результат будет завышен в $N!$ раз. Число микросостояний идеального газа определяется формулой

$$\Omega^* = \frac{\Gamma}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Аналогичным образом вместо формулы (4.10) следует использовать соотношение

$$d\Omega^* = \frac{d\Gamma}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}}. \qquad (4.13)$$

§ 5. ФУНКЦИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ФАЗОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ

5.1. Вероятность состояния и вероятность значения физической величины

В предыдущих параграфах было показано, что микроскопическое состояние системы определяется при классическом подходе положением изображающей точки в фазовом пространстве, а в квантовом случае — набором квантовых чисел всех микрочастиц. С течением времени положение изображающей точки в фазовом пространстве (или набор квантовых чисел) изменяется, если система переходит из одного микросостояния в другое. При этом различные параметры системы изменяют свои значения в зависимости от микросостояния системы.

Статистические закономерности в системе проявляются прежде всего в том, что имеют место различные вероятности различных микросостояний, а вместе с ними вероятности для значений физических величин, описывающих всю систему в целом.

Пусть имеется дискретный ряд состояний системы (это соответствует квантовому уровню ее рассмотрения). За большой период времени T система проходит много раз через все состояния, находясь некоторое время в каждом из них. Обозначим через t_i время пребывания в i-м состоянии. Тогда

$$W_i = \lim_{T\to\infty} \frac{t_i}{T} \tag{5.1}$$

есть вероятность этого состояния. Совокупность чисел W_i образует распределение вероятностей для состояний системы.

Пусть i-му состоянию отвечает значение L_i величины L. Тогда соотношение (5.1) определяет также и закон распределения вероятностей для значений величины L.

Введем понятие статистического ансамбля систем. Вместо одной системы можно наблюдать большое число (в пределе — бесконечное) таких одинаковых систем. Причем каждая из них будет находиться в одном из возможных для исследуемой системы микросостояний. Нас будет интересовать, как часто среди членов ансамбля встречаются объекты, представляющие какое-нибудь микросостояние изучаемой системы. Обозначим через n_i число систем в i-м квантовом состоянии и через N число членов ансамбля. Тогда вероятность обнаружить какую-нибудь систему в заданном состоянии будет равна

$$W_i = \lim_{N\to\infty} \frac{n_i}{N}. \tag{5.2}$$

Предполагается, что *закон распределения вероятностей для ансамбля систем будет тем же, что и для временной последовательности состояний одной системы.* Это положение известно под названием эргодической гипотезы и составляет один из исходных принципов статистического метода. Существенно, что исследование ансамбля систем на основе законов механики (классической или квантовой) позволяет найти вид статистического распределения (5.2).

В классической физике непрерывная последовательность состояний характеризуется значениями обобщенных координат и обобщенных импульсов. Обозначим через $dW(q, p)$ вероятность того, что указанные переменные примут значения от q до $q + dq$ и от p до $p + dp$ соответственно. В то же время $dW(q, p)$ есть вероятность того, что изображающая точка в фазовом пространстве попадет в элемент объема $d\Gamma = dqdp$ вблизи фазовой точки с координатами (q, p).

Вместо формулы (5.1) в классической статистике используется выражение

$$dW(q, p) = \lim_{T\to\infty} \frac{dt}{T},$$

где dt — время нахождения изображающей точки в элементарном фазовом объеме $d\Gamma$. Классическим аналогом соотношения (5.2) является выражение

$$dW(q, p) = \lim_{N\to\infty} \frac{dN}{N},$$

где dN — число систем, членов статистического ансамбля, фазовые координаты которых лежат в интервалах от q до $q + dq$ и от p до $p + dp$.

Введем плотность вероятности $\rho(q, p)$. Тогда

$$dW(q, p) = \rho(q, p)\, d\Gamma. \tag{5.3}$$

Физическая величина $\rho(q, p)$ играет фундаментальную роль при статистическом описании системы, так как она определяет распределение вероятностей для значений переменных q и p, задающих состояние системы. Именно эту величину называют функцией статистического распределения, нахождение этой функции — главная задача статистической физики. При известной функции $\rho(q, p)$ можно определить состояние и поведение системы как макроскопического целого.

Вероятности для значений любой физической величины находятся с помощью распределения (5.3), так как в классической физике всякая величина есть некоторая функция обобщенных координат и импульсов: $L = L(q, p)$.

5.2. Макроскопические величины как средние значения по состояниям

Зная функцию распределения вероятностей микроскопических состояний, можно вычислить средние значения физических величин — макроскопические характеристики системы. Если имеется дискретный ряд состояний, при которых величина L принимает значения L_i с вероятностью W_i, то среднее значение определяется соотношением

$$\overline{L} = \sum_i L_i W_i. \tag{5.4}$$

Сумма берется по всем допустимым квантовым состояниям системы. При этом распределение вероятностей W_i должно быть нормировано условием

$$\sum_i W_i = 1. \tag{5.5}$$

Для непрерывной величины в классической статистической физике, учитывая определяющее соотношение (5.3), получим:

$$\overline{L} = \int L(q, p)\, \rho(q, p)\, d\Gamma. \tag{5.6}$$

Интеграл берется по всему фазовому пространству. Функция статистического распределения $\rho(q, p)$ нормирована условием

$$\int \rho(q, p)\, d\Gamma = 1. \tag{5.7}$$

Физический смысл равенств (5.5) и (5.7) состоит в реализации какого-то из возможных состояний системы как достоверного события.

Микросостояния с течением времени изменяются, и это приводит к изменению физических характеристик системы. Соответствующие им значения макроскопических величин, т. е. средние значения величин, не равны «мгновенным» значениям.

Для количественной оценки отклонений от среднего вводится квадратичная флуктуация (среднеквадратичное отклонение):

$$\delta_L = \sqrt{\overline{(L - \overline{L})^2}}. \tag{5.8}$$

Чем меньше квадратичная флуктуация, тем ближе среднее значение к мгновенным. Это означает, что большие отклонения L от $\overline{L}$ встречаются редко и они маловероятны. Значение отклонений от среднего характеризуется относительной флуктуацией:

$$\eta_L = \frac{\delta_L}{\overline{L}}. \tag{5.9}$$

Относительная флуктуация аддитивной величины для системы, состоящей из N независимых подсистем, может быть малой, если число частей достаточно велико. Как показано в § 1.6,

$$\eta_L \sim \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Это соотношение является частным случаем общей закономерности: статистический метод применим лишь к системам, состоящим из большого числа частиц. Для таких систем средние значения величин объективно характеризуют состояние системы: ввиду малости флуктуаций они могут быть приняты за истинные значения.

5.3. Квазинезависимые подсистемы

Разделим систему на части, слабо взаимодействующие между собой. При определенных условиях это могут быть отдельные атомы или молекулы или подсистемы, содержащие большое число микрочастиц. Важно, чтобы выделенные подсистемы были квазинезависимыми, т. е. энергия их взаимодействия в среднем была мала по сравнению с энергией отдельной подсистемы. Иными словами, должно выполняться условие (4.4), необходимое для применения статистического метода.

Слабое взаимодействие позволяет считать такие подсистемы еще и квазизамкнутыми. Это означает, что спектр допустимых состояний каждой из них можно определить, полагая подсистему изолированной от других частей системы.

Взаимодействие вынуждает подсистемы переходить из одних дозволенных состояний в другие. Чрезвычайно сложный и запутанный характер взаимодействий между многочисленными подсистемами позволяет рассматривать попадание любой из них в то или иное состояние как случайное событие. При этом в течение небольших промежутков времени вследствие слабости взаимодействия микросостояние каждой подсистемы не зависит от остальных. Микроскопические состояния подсистем оказываются статистически не зависимыми по отношению друг к другу. Это означает, что вероятность состояния системы равна произведению вероятностей состояний подсистем:

$$W = W_1 W_2 \ldots \tag{5.10}$$

или

$$\rho = \rho_1 \rho_2 \ldots, \tag{5.11}$$

если через ρ обозначить плотность вероятности для непрерывного ряда состояний (см. § 1.2 и § 1.4).

С течением времени даже при сколь угодно слабом взаимодействии установится определенное распределение подсистем по состояниям. Статистическая физика в общем случае рассматривает системы, состоящие из большого числа квазинезависимых подсистем. Ее первоочередной задачей является установление вида функции статистического распределения для одной подсистемы или для всей системы в целом. С помощью этой функции можно решить следующие задачи:

1. Найти среднее число подсистем, находящихся в некотором состоянии.
2. Найти среднее значение величины, характеризующей состояние всей системы или ее отдельной подсистемы.
3. Найти отклонения величин от их средних значений.

Заметим, что в случае подсистемы, состоящей из малого числа микрочастиц, средние значения величин могут значительно отличаться от мгновенных. Для макроскопических по размерам подсистем они весьма близки к мгновенным значениям.

5.4. Состояние статистического равновесия

Рассмотрим произвольную газовую систему. В общем случае плотность газа в разных точках системы будет неодинаковой. Имеется различие и в законе распределения частиц по модулю и направлению скорости. Но, как показывает опыт, с течением времени плотность газа в системе выравнивается, устанавливается единое распределение частиц по скоростям, благодаря чему приобретают одно и то же значение во всех точках объема и другие макроскопические характеристики: давление, температура и т. д.

Аналогичные явления происходят во всех макроскопических си-

стемах. Для описания произвольного состояния разделим всю систему на малые по размерам объемы, но содержащие еще большое число частиц. Взаимодействие между микрочастицами практически мгновенно приводит к определенному распределению по координатам и скоростям в пределах каждого такого объема. Однако функции распределения в различных точках пространства, занимаемого системой, вообще говоря, будут не одни и те же. Кроме того, они изменяются со временем.

Макроскопически это проявится в том, что термодинамические характеристики вещества окажутся не одинаковыми во всех точках и не постоянными. Действительно, средние значения одной и той же величины не совпадают, если вычисления производить с различными распределениями вероятностей, и они будут изменяться со временем, если функция распределения зависит от времени.

Опыт показывает, что всякая ограниченная по размерам и замкнутая макросистема рано или поздно переходит в так называемое равновесное состояние, в котором отсутствуют любые макроскопические движения в системе и имеет место постоянство всех макроскопических характеристик. Причем для изолированной системы ряд параметров состояния: давление, температура и другие — оказываются одинаковыми во всех точках. Процесс перехода к равновесию называется релаксацией. Для многих, особенно небольших по размерам, систем время релаксации мало. Например, для газов в нормальных условиях оно может составлять миллионные доли секунды.

Процесс релаксации происходит самопроизвольно, и после установления равновесия система сама собой из него не выходит. Таким образом, переход к равновесию оказывается необратимым. Сказанное характерно для всех тел. Эти факты лежат в основе одного из важнейших положений статистической физики, которое называется вторым началом термодинамики. (Его строгая формулировка будет дана в дальнейшем.)

Согласно положениям статистической физики все макроскопические характеристики суть средние по распределению вероятностей для микросостояний системы. Поэтому постоянство термодинамических величин и одинаковость их значений во всех точках системы означают наличие единой для всех подсистем и стационарной, т. е. независящей от времени, функции статистического распределения. Мы увидим далее, что существуют достаточно простые и универсальные равновесные распределения, пригодные для всех систем. Это позволяет детально исследовать равновесные макроскопические системы.

Исследование неравновесных систем методами статистической физики хотя и возможно, но очень сложно. Эти вопросы будут затронуты в последней главе курса. Основное же внимание уделяется более простым объектам: системам, находящимся в статистическом равновесии.

Если неравновесную систему разбить на ряд равновесных квазизамкнутых и квазинезависимых подсистем, то неравновесный объект можно исследовать на основе сведений, известных о равновесных системах. При этом удается сделать важные заключения о поведении не-

равновесных систем, в частности о направлении процессов изменения их состояния.

Указанный метод позволяет изучать процесс перехода от одного макросостояния к другому. Попадание неравновесной системы в то или иное состояние рассматривается как случайное событие, имеющее определенную вероятность осуществления. При таком подходе наибольшая вероятность приписывается состоянию равновесия. С точки зрения статистической физики равновесное состояние является самоустанавливающимся и самоподдерживающимся потому, что вероятность его реализации много больше, чем всех других макроскопических состояний.

§ 6. ЗАКОНЫ СТАТИСТИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

6.1. Теорема Лиувилля и зависимость функции распределения от энергии

Ранее говорилось, что функция статистического распределения играет фундаментальную роль для статистических задач. Существует несколько общих положений, ограничивающих вид функции распределения. К их изучению мы и приступаем. Но предварительно необходимо отметить важную особенность статистической физики: ее основные закономерности сравнительно мало зависят от конкретных свойств частиц и от характера их взаимодействия, в частности от того, классический или квантовый характер имеет движение микрочастиц. Это свидетельствует о наличии особого рода закономерностей, появляющихся в системах из большого числа частиц, которые и называются статистическими, о качественном их своеобразии. В то же время возникает возможность параллельного использования классического и квантового подхода в ряде случаев (чем мы и будем пользоваться в дальнейшем, оговаривая специфику и особенности классического и квантового распределений, когда в этом будет необходимость).

Предположим, что в течение длительного времени наблюдается некоторая система, являющаяся малой частью какой-то большой замкнутой системы. Разделим указанный отрезок времени на малые одинаковые интервалы Δt. В фазовом пространстве системы отметим точки, соответствующие состояниям системы в моменты, отстоящие на Δt друг от друга. Совокупность полученных точек распределится в фазовом пространстве с плотностью, пропорциональной в каждой точке значению функции распределения $\rho\,(q, p)$ (см. § 5.1).

Допустимо и другое толкование физического смысла этого множества точек. Можно считать, что они отображают состояние систем, входящих в статистический ансамбль в некоторый момент времени.

Пусть каждая система, входящая в ансамбль, изменяет свое состояние со временем, отображая некоторое движение реальной системы. Изображающие точки при этом перемещаются в фазовом пространстве. Все члены ансамбля суть копии одной системы. Изменение их состояния представляет собой одно и то же механическое движение,

происходящее с исследуемой системой, но взятое при разных начальных условиях.

Для равновесных систем функция статистического распределения $\rho(q, p)$ не зависит от времени явно. Это значит, что в любом месте фазового пространства плотность фазовых точек не изменяется со временем.

Формально движение всех фазовых точек можно рассматривать как движение «молекул газа» в $2f$-мерном пространстве и применить к нему известное уравнение непрерывности, выражающее собой сохранение общего числа частиц (в данном случае — фазовых точек).

Уравнение непрерывности имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0. \tag{6.1}$$

Обобщение операции дивергенции на многомерное пространство есть

$$\sum_i \frac{\partial a_i}{\partial x_i}.$$

В данном случае $i = 1, 2, \ldots, 2f$, а координаты x_i совпадают с обобщенными координатами q_i и обобщенными импульсами p_i системы. Производные $\dot{q}_i$ и $\dot{p}_i$ являются компонентами вектора «скорости» фазовых точек. Уравнение непрерывности для газа фазовых точек принимает вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{f} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \right\} = 0.$$

Поскольку $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, то отсюда следует:

$$\sum_{i=1}^{f} \left\{ \frac{\partial}{\partial q_i}(\rho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\rho \dot{p}_i) \right\} = 0.$$

Выполняя дифференцирование и группируя члены, получим:

$$\sum_{i=1}^{f} \left(\dot{q}_i \frac{\partial \rho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) + \rho \sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right) = 0. \tag{6.2}$$

Согласно (3.1) имеем:

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Как следствие второе слагаемое в (6.2) обращается в нуль. Тогда приходим к соотношению

$$\sum_{i=1}^{f} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = \frac{d\rho}{dt} = 0. \tag{6.3}$$

А это означает, что *функция статистического распределения постоянна вдоль траекторий изображающих точек в фазовом пространстве.*

Таково содержание теоремы Лиувилля. Обсудим его подробнее. Равенство нулю полной производной от плотности газа фазовых точек по времени означает, что если перемещаться вдоль фазовой траектории вместе с какой-нибудь фазовой точкой, то значения функции $\rho(q, p)$ будут постоянными на всем пути следования. Другими словами: при движении с потоком изображающих фазовых точек его плотность не изменяется.

Это свойство фазовой плотности используется для вывода важного следствия из теоремы. Выделим dn фазовых точек, расположенных в момент времени t_1 в элементе объема $d\Gamma_1$. С течением времени все эти точки перейдут в другой малый объем $d\Gamma_2$. По определению фазовой плотности можно записать $dn = \rho_1 d\Gamma_1 = \rho_2 d\Gamma_2$. Согласно (6.3) $\rho_1 = \rho_2$. Отсюда следует равенство $d\Gamma_1 = d\Gamma_2$. Заметим, что теорема Лиувилля не запрещает изменение формы объема, заключающего в себе некоторое число движущихся фазовых точек, но сам объем остается постоянным. Таким образом, «газ» фазовых точек является несжимаемым.

Доказанная теорема (6.3) есть следствие законов классической механики, которые управляют движением микрочастиц в системе. Она до некоторой степени ограничивает вид функции распределения (5.3): физическая величина $\rho(q, p)$ является интегралом движения и поэтому может непосредственно зависеть только от таких параметров, которые сами являются интегралами механического движения системы.

Для двух квазинезависимых подсистем $\rho = \rho_1 \rho_2$, откуда следует, что

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2,$$

т. е. логарифм функции статистического распределения есть аддитивный интеграл движения. Но таких интегралов всего семь: энергия E, три проекции импульса $\vec{p}$ и три проекции момента импульса $\vec{L}$. Если еще учесть, что импульс и момент импульса относятся к движению системы как целого, а в статистической физике рассматривается только внутреннее движение в системе, то оказывается, что функция статистического распределения зависит непосредственно от единственной переменной — энергии системы:

$$\rho = \rho(E(q, p)). \tag{6.4}$$

Можно доказать, что этот результат справедлив и для квантового случая: вероятность микросостояния системы определяется только значением ее энергии, т. е.

$$W_l = W_l(E). \tag{6.5}$$

По существу, в (6.4) и (6.5) содержится вся информация, которую можно получить из законов механики. Детальный анализ показывает, что для установления окончательного вида распределения необходимы дополнительные предположения, не сводящиеся к механическим.

6.2. Микроканоническое и каноническое распределения

Вид функции статистического распределения задается аксиомой, постулатом статистической физики, имеющим свое оправдание в том, что все следствия из него подтверждаются экспериментально. При этом различают два подхода. При первом рассматривается ансамбль, состоящий из одинаковых систем с равными энергиями, т. е. рассматривается вероятность различных состояний замкнутой системы, находящейся в равновесии. Ансамбль в этом случае называют микроканоническим и распределение — микроканоническим. При втором подходе рассматривается ансамбль из квазинезависимых подсистем замкнутой системы, находящейся в состоянии равновесия. Члены ансамбля различаются и по энергии, т. е. изучаются вероятности микросостояний квазинезависимой подсистемы при разных энергиях. Ансамбль в этом случае называют каноническим и распределение — каноническим.

Постулат о микроканоническом распределении гласит: *все микросостояния равновесной замкнутой системы являются равновероятными.* Согласно микроканоническому распределению система за большой промежуток времени пройдет все доступные для нее микросостояния. В среднем время пребывания системы в любом микросостоянии одно и то же. Эта новая формулировка микроканонического распределения эквивалентна ранее приведенной в силу эргодической гипотезы.

Выразим микроканоническое распределение в классической статистической физике математической формулой. Геометрическое место точек, соответствующих всем возможным состояниям системы с фиксированной энергией E_0, определяется уравнением $E_0 = E(q, p)$. Точки заполняют некоторую поверхность в фазовом пространстве. Плотность вероятности должна быть отлична от нуля на этой фазовой поверхности и равна нулю в остальных точках фазового пространства. Учтем, кроме этого, что функция статистического распределения представляет собой плотность вероятности, отнесенную к объему фазового пространства. Тогда становится ясным, что микроканоническое распределение следует записать так:

$$\rho(q, p) = \text{const}\ \delta(E_0 - E(q, p)), \tag{6.6}$$

где символ δ обозначает δ-функцию Дирака. При вычислении средних с функцией (6.6) вклад в интеграл (5.6) вносят только точки поверхности постоянной энергии $E(q, p) = E_0$.

Выше установлено, что для подсистемы, как части замкнутой системы, $\ln \rho$ есть аддитивная функция энергии. Но существует единственный способ удовлетворить требованию аддитивности, выбирая для $\ln \rho$ линейную зависимость

$$\ln \rho = \alpha + \beta E(q, p),$$

где α и β — постоянные, причем β одинакова для всех членов ансамбля. Потенцируя, получим:

$$\rho = e^{\alpha} e^{\beta E(q, p)},$$

или, вводя новые обозначения констант, окончательно запишем:

$$\rho = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q, p)}{\Theta}}; \quad dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E(q, p)}{\Theta}} d\Gamma. \tag{6.7}$$

Эта формула выражает классическое каноническое распределение Гиббса.

Может показаться, что распределение Гиббса (6.7) выведено из механики без дополнительных принципиальных предположений. Однако это не так: распределение (6.7) опирается на те же аксиоматические положения, что и микроканоническое распределение: вероятность состояния подсистемы определяется энергией только при условии равновероятности всех микросостояний с одной и той же энергией.

В основу статистической физики может быть положено как микроканоническое, так и каноническое распределение. В теоретических рассуждениях удобно исходить из свойств замкнутой системы, как относительно более простого объекта. Поэтому в дальнейшем изложении, как это обычно и делается, мы будем считать основным постулат о микроканоническом распределении. Каноническое же распределение будет заново выведено из микроканонического и детально проанализировано в § 7.

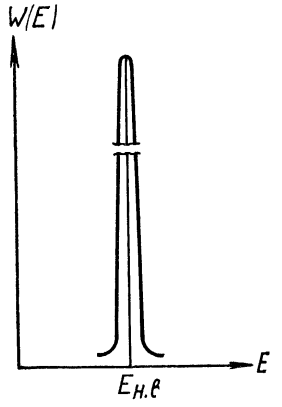

Рис. 6 Условный график канонического распределения

Остановимся еще на качественном сходстве обоих типов распределений. Если каноническое распределение описывает макроскопическую систему, то для него характерна острота пика, означающая концентрацию наиболее часто реализующихся микросостояний около некоторого значения энергии ($E_{н.в}$ на рис. 6). Ширина пика обычно настолько мала по сравнению с высотой, что его можно сравнивать с δ-функцией микроканонического распределения (см. рис. 7).

Оба распределения на практике дают совпадающие результаты. Различие между ними проявляется только в вопросе о флуктуациях энергии. Для микроканонического распределения $\delta_E = 0$, для канонического — малая, но конечная величина.

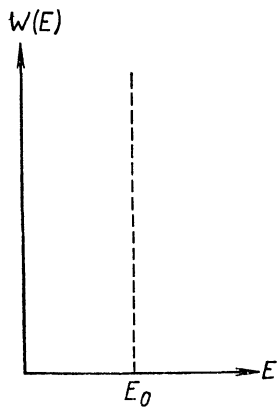

Рис. 7 Условный график микроканонического распределения

6.3. Термодинамическая вероятность, или статистический вес макросостояния системы. Статистическое определение энтропии

Как уже говорилось, состояние статистического равновесия достигается замкнутой системой самопроизвольно, как результат движения и взаимодействия микрочастиц ее составляющих. Можно рассматривать процесс перехода системы в равновесное состояние как последовательность ряда неравновесных макроскопических состояний с одинаковой энергией, но с различными другими

параметрами, например непостоянной по объему плотностью, температурой и т. д. Необходимо найти такую макроскопическую величину, которая характеризовала бы отклонение состояния системы от равновесного и описывала бы направленность процессов в замкнутой системе.

Прежде всего заметим, что всякому макросостоянию соответствует свой набор микросостояний, с ним совместимых. Например, если газ сосредоточен на одной половине сосуда, то невозможны микросостояния, когда хотя бы одна молекула находится в другой половине.

Назовем термодинамической вероятностью макроскопического состояния величину, равную числу микросостояний системы (не обязательно равновесной), посредством которых данное макросостояние осуществляется. Обозначим термодинамическую вероятность через $W_т$.

$$W_т = \Omega. \tag{6.8}$$

Число микросостояний Ω называется еще статистическим весом макросостояния. Как правило, эта величина принимает очень большие значения. Термодинамическую вероятность обычно не нормируют на единицу.

Если исходить из допущения равновероятности всех микросостояний произвольной изолированной системы, то справедливо утверждение: вероятность осуществления макроскопического состояния системы пропорциональна числу микросостояний, с ним совместимых:

$$W \sim \Omega. \tag{6.9}$$

В самом деле, произвольную систему можно разбить на множество квазинезависимых подсистем, каждая из которых в некотором приближении является равновесной. На основании постулата о микроканоническом распределении все микросостояния любой подсистемы считаются равновероятными.

Какое-нибудь микросостояние всей системы получаем, задав определенные микросостояния подсистем. По теореме умножения вероятностей вероятность данного микросостояния всей системы равна произведению вероятностей для микросостояний подсистем. В наших условиях все такие произведения численно равны, что означает равную вероятность всех микросостояний системы.

Отсюда вытекает следствие. В хаотической смене микросостояний проявляется закономерность: система будет дольше находиться в тех макроскопических состояниях, которые обеспечиваются большим числом микросостояний. Из всех возможных одни макросостояния будут наблюдаться чаще, другие — реже. Поэтому отношения термодинамических вероятностей (или статистических весов) макросостояний несут информацию о вероятностях их реализации.

Проведенные рассуждения относятся к дискретным состояниям, соответственно к дискретным уровням энергии. Однако их можно обобщить и на непрерывный ряд состояний. С помощью формулы (4.8) можно найти число квантовых состояний для какого-то интервала изменения непрерывных классических параметров:

$$\Delta W_{\text{т}} = \Delta\Omega = \frac{\Delta\Gamma}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Отсюда видно, что в классической области мерой термодинамической вероятности является фазовый объем $\Delta\Gamma$, отвечающий определенному непрерывному множеству микросостояний классической системы, совместимых с данным макросостоянием.

Указанные определения вероятности макросостояния распространяются на квазизамкнутые системы, энергия которых изменяется в очень узких пределах (от E до $E + \Delta E$) и практически считается точно заданной.

Поясним понятие термодинамической вероятности на примере идеального газа. При прочих равных условиях $\Delta\Gamma \sim V^N$ [см. (3.12)]. Если принять вероятность состояния, при котором газ заполняет весь объем, за 1, то вероятность состояния, при котором газ заполняет половину объема, равна $\frac{1}{2^N}$. Если $N = 4$, то $W\left(\frac{V}{2}\right) = 1/16$. В системах с малым числом частиц переход газа в одну половину сосуда должен наблюдаться часто. Однако при $N = 10^{19}$ $W\left(\frac{V}{2}\right) = 1/2^{10^{19}}$, а это практически нуль.

Даже малые отклонения от состояния, в котором газ занимает весь объем, имеют ничтожно малую вероятность, а поэтому фактически не реализуются в природе. Рассмотрим случай, когда заполнено 0,999999 объема. Вероятность такого состояния $W = (1 - 10^{-6})^N$. Учитывая, что

$$\ln (1 - 10^{-6})^N = N \ln (1 - 10^{-6}) \approx -10^{-6}N,$$

получаем:

$$W \approx e^{-10^{-6}N} = e^{-10^{13}}.$$

Таким образом, для систем, состоящих из большего числа частиц, существует макросостояние, которое осуществляется как достоверное. Вероятность же всех других состояний с той же степенью точности можно считать равной нулю. Естественно, что любая замкнутая система самопроизвольно переходит в указанное состояние и практически никогда сама по себе из него не выходит. В равновесном состоянии термодинамическая вероятность максимальна. Характерно, что наибольшая вероятность свойственна именно тому макросостоянию, при котором достигается полная однородность системы во всех возможных отношениях.

Внутреннее движение при равновесии не прекращается. Однако смена микросостояний происходит таким образом, что макроскопическое состояние остается неизменным. Снова обратимся к идеальному газу. Для замкнутой системы смене состояний соответствует движение фазовой точки по фазовой поверхности постоянной энергии. Любые перемещения изображающей точки не должны выходить за пределы зоны, соответствующей равновесному состоянию. Это легко увязать с равной вероятностью любых микросостояний. Представим себе, что

мы стреляем по мишени с равной вероятностью попасть в любую точку. На мишени есть зона, которая, скажем, в $2^{10^{19}}$ раз превосходит по площади все остальные. Ясно, что в нее и будут попадать практически все пули.

Вернемся к термодинамической вероятности. Если одна из двух независимых систем может находиться в любом из Ω_1 микросостояний, а вторая — в любом из Ω_2 микросостояний, то число микросостояний объединенной системы равно $\Omega_1\Omega_2$. Поэтому для нее $W_т = W_т^1 W_т^2$. Таким образом, термодинамическая вероятность мультипликативна для независимых систем.

В расчетах удобнее применять аддитивную величину, каковой является логарифм $W_т$. Величина

$$S = k \ln W_т \tag{6.10}$$

называется энтропией системы, k — постоянная Больцмана. Она равна $k = 1{,}380622 \cdot 10^{-23} \frac{Дж}{К}$ (см. § 16.2).

При переходе к непрерывному спектру величин необходимо говорить об интервале состояний системы. Так, энтропия для полосы энергий шириной ΔE определяется формулой

$$S_{\Delta E} = k \ln \Delta W_т = k \ln \frac{d\Omega}{dE} \Delta E,$$

где $\Omega(E)$ — число состояний при всех энергиях от 0 до E. Учитывая объем ячейки в фазовом пространстве, приходящийся на одно квантовое состояние, имеем:

$$\Omega(E) = \frac{\Gamma(E)}{(2\pi\hbar)^f}$$

и

$$S_{\Delta E} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} \frac{\Delta E}{(2\pi\hbar)^f}.$$

В классической статистике для заданной энергии системы полагают:

$$S_{кл} = k \ln \frac{d\Gamma}{dE} + \text{const}. \tag{6.11}$$

Поэтому энтропия $S_{кл}$ всегда определяется с точностью до аддитивной постоянной.

Предоставленная самой себе замкнутая система будет переходить от менее вероятных состояний к более вероятным макроскопическим состояниям, пока не достигнет наиболее вероятного, равновесного состояния. В то же время будет расти энтропия системы. В равновесии она имеет максимум.

§ 7. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА

7.1. Вывод канонического распределения из микроканонического

Каноническое распределение может быть выведено из микроканонического.

Поскольку каноническое распределение определяет вероятности состояний квазинезависимых подсистем как частей некоторой замкнутой системы, то задача ставится следующим образом:

— Дана замкнутая система. Она находится в состоянии статистического равновесия.

— Любая квазинезависимая часть данной системы, имеющая постоянные внешние параметры и число частиц, может быть исследуемой системой. О ней говорят, что она помещена в термостат. Роль термостата играет совокупность всех других подсистем.

— Требуется найти функцию статистического распределения для системы в термостате. Это и будет каноническое распределение.

Выбор исследуемой системы в значительной степени произволен. Это может быть как макроскопическое тело, так и небольшая группа частиц. По сравнению с ней термостат представляет собой объект относительно больших размеров.

Рассмотрим ряд состояний, в которых исследуемая система имеет энергию ε, а термостат — $(E - \varepsilon)$. Если $\Omega(\varepsilon)$ — число состояний системы, $\Omega_т(E - \varepsilon)$ — термостата, то число состояний всей сложной системы с указанным разделением энергии между обеими ее частями равно

$$\Omega_с(\varepsilon, E - \varepsilon) = \Omega(\varepsilon)\,\Omega_т(E - \varepsilon).$$

Согласно микроканоническому распределению вероятность осуществления состояний, при которых энергия системы равна ε, а термостата — $(E - \varepsilon)$, пропорциональна $\Omega_с(\varepsilon, E - \varepsilon)$. Следовательно, вероятность обнаружения системы в состоянии с энергией ε, согласно (6.9), оказывается равной

$$W(\varepsilon) = \text{const}\,\Omega(\varepsilon)\,\Omega(E - \varepsilon). \tag{7.1}$$

Нормируем найденное распределение. Сумма по всем возможным значениям ε

$$\sum_{\varepsilon}\Omega_с(\varepsilon, E - \varepsilon)$$

дает число всех состояний комплекса — системы и термостата. Поэтому нормированное на единицу распределение вероятностей (7.1) имеет вид

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon)\,\Omega_т(E - \varepsilon)}{\sum\limits_{\varepsilon}\Omega(\varepsilon)\,\Omega_т(E - \varepsilon)}. \tag{7.2}$$

Но полученное соотношение требует расчета как состояний системы, так и термостата, а последний нас не интересует. Чтобы устранить термостат, запишем выражение для $\Omega_т$ через экспоненту:

$$\Omega_т(E - \varepsilon) = e^{\sigma(E-\varepsilon)}.$$

(Поскольку $\Omega_т \geqslant 1$, это всегда возможно.) Допустим, что энергия

системы значительно меньше энергии термостата. Это позволяет разложить вспомогательную функцию $\sigma(E-\varepsilon)$ в ряд Тейлора. При всех состояниях сложной системы имеет место неравенство $\varepsilon \ll E$. Ограничиваясь линейным членом, получим:

$$\Omega_т \approx e^{\sigma(E)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}, \tag{7.3}$$

где

$$\frac{1}{\theta} = \frac{\partial \sigma}{\partial E}. \tag{7.4}$$

Подставив (7.3) в (7.2), приходим к более удобной и практически столь же точной формуле:

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}}{\sum\limits_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon). \tag{7.5}$$

Это и есть каноническое распределение для квантовой системы. Теперь для расчета вероятностей необходимо знать допустимые квантовые состояния и уровни энергии одной исследуемой системы. Взаимодействие с термостатом проявляется лишь в наличии постоянного параметра Θ, называемого статистической температурой.

Каноническое распределение нормировано на единицу, так что

$$\sum_{\varepsilon} W(\varepsilon) = 1,$$

причем роль нормировочного множителя играет сумма, стоящая в знаменателе формулы распределения

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon) e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}}. \tag{7.6}$$

Она называется статистической суммой и необходима при расчете термодинамических характеристик системы. Переменная суммирования ε пробегает все значения, которые разрешены для энергии подсистемы.

Рассмотрим график канонического распределения (см. рис. 6). Ход кривой определяется двумя функциями — сомножителями $\Omega(E)$ и экспонентой $e^{-E/\theta}$ [1]. Первый из них для любой макроскопической системы, имеющей большое число степеней свободы, быстро растет при увеличении энергии. Напротив, второй — экспоненциальный — множитель быстро убывает с ростом энергии. Наличие двух противоположным образом изменяющихся сомножителей приводит к тому, что кривая распределения имеет характерную колоколообразную форму с максимумом в точке $E = E_{н\,в}$, где $E_{н.в}$ — наиболее вероятное значе-

[1] Мы изменили обозначение энергии системы.

ние энергии. Функции $\Omega(E)$ и $e^{-E/\theta}$ резко возрастают или убывают при малом изменении энергии. Благодаря этому максимум канонического распределения оказывается весьма острым. Общий ход кривой $W(E)$ практически невозможно изобразить на чертеже ни в каком масштабе. Это почти δ-функция от энергии, что отмечалось в § 6.2 при сопоставлении канонического и микроканонического распределений.

Вероятность состояния с $E = E_{\text{н.в}}$ практически равна 1, а вероятность всех других состояний — 0. Отсюда следуют приближенные равенства

$$\bar{E} \approx E_{\text{н.в}} \tag{7.7}$$

и

$$\bar{L} \approx L(E_{\text{н.в}}) \approx L(\bar{E}). \tag{7.8}$$

Формально данные выражения могут быть получены следующим образом. При расчетах средних значений по формуле (5.4) с помощью распределения (7.5) в суммах можно брать только одно, но самое большое слагаемое, соответствующее $E_{\text{н.в}}$:

$$\sum_E \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \approx \Omega(E_{\text{н.в}}) e^{-\frac{E_{\text{н.в}}}{\theta}}, \tag{7.9}$$

$$\sum_E L(E) \Omega(E) e^{-\frac{E}{\theta}} \approx L(E_{\text{н.в}}) \Omega(E_{\text{н.в}}) e^{-\frac{E_{\text{н.в}}}{\theta}}. \tag{7.10}$$

Соотношения (7.7) и (7.8) справедливы и при использовании классического распределения (6.7) (см. § 14.2).

7.2. Статистическая температура

По определению статистическая температура Θ есть макроскопическая величина, и она является характеристикой равновесной макроскопической системы — термостата. Заметим, что $\Theta > 0$, иначе с ростом энергии системы вероятность состояния неограниченно возрастала бы, что физически невозможно. Покажем, что этот параметр может служить указателем наличия или отсутствия равновесия двух макроскопических систем.

Пусть системы (термостаты) A и B имеют значения статистической температуры, равные θ_1 и θ_2 соответственно. Распределения вероятностей для подсистем, их составляющих, имеют вид
для системы A:

$$W_1(\varepsilon) = \frac{1}{Z_1(\theta_1)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_1}} \Omega_1(\varepsilon),$$

для системы B:

$$W_2(\varepsilon) = \frac{1}{Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_2}} \Omega_2(\varepsilon).$$

Пусть какая-нибудь подсистема I из системы A взаимодействует с некоторой подсистемой II из системы B. Обе находящиеся в контакте подсистемы образуют одну объединенную подсистему. Если последняя оказывается в состоянии статистического равновесия, то распределение вероятностей для ее состояний будет каноническим, т. е. выразится формулой

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z(\theta)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon). \tag{7.11}$$

Закон распределения вероятностей для состояний объединенной подсистемы может быть найден и другим путем. При слабом взаимодействии подсистемы I и II являются квазинезависимыми. Применяя теорему умножения вероятностей, вычислим вероятность того, что одна из них обладает энергией ε_1, а другая — ε_2:

$$W(\varepsilon_1, \varepsilon_2) = \frac{1}{Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon_2}{\theta_2}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon_2).$$

Теперь найдем вероятность того, что энергия объединенной подсистемы равна ε:

$$W(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1} W(\varepsilon_1, \varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon_1} \frac{1}{Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta_1} - \frac{\varepsilon-\varepsilon_1}{\theta_2}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) =$$

$$= \frac{1}{Z_1(\theta_1) Z_2(\theta_2)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_2}} \sum_{\varepsilon_1} e^{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1}\right)} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) \tag{7.12}$$

Чтобы распределения 7.11 и 7.12 тождественно совпадали, необходимо выполнение равенства $\theta_1 = \theta_2 = \theta$. Действительно, при совпадении статистических температур выражение (7.12) переходит в (7.11), поскольку

$$\sum_{\varepsilon_1} e^{\varepsilon_1\left(\frac{1}{\theta_2} - \frac{1}{\theta_1}\right)} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_2) = \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \Omega(\varepsilon) \tag{7.13}$$

и

$$Z_1(\theta_1)Z_2(\theta_2) = Z_1(\theta)Z_2(\theta) = \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1) e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \sum_{\varepsilon_2} \Omega_2(\varepsilon_2) e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta}} =$$

$$= \sum_{\varepsilon_1}\sum_{\varepsilon_2} e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{\theta}} \Omega_1(\varepsilon_1) \Omega_2(\varepsilon_2) = \sum_{\varepsilon}\sum_{\varepsilon_1} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) =$$

$$= \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \sum_{\varepsilon_1} \Omega_1(\varepsilon_1)\Omega_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon) = Z(\theta). \tag{7.14}$$

Если $\theta_1 \neq \theta_2$, то выражение (7.11) не совпадает с (7.12), и, следовательно, равновесие в объединенной подсистеме отсутствует.

Итак, если привести в контакт две равновесные системы при $\theta_1 = \theta_2$, то получится тоже равновесная объединенная система. В противном случае (при $\theta_1 \neq \theta_2$) она окажется неравновесной. Отсюда видно, что физическая характеристика равновесных систем θ обладает всеми свойствами термодинамической температуры и поэтому должна быть однозначно с ней связана[1]. Такую связь можно установить. Рассматривая термостат как изолированную макросистему, следует

[1] Понятие термодинамической температуры известно из общего курса физики. См. также § 8.3.

отождествлять энергию E с внутренней энергией U. Соотношение (7.4) тогда может быть записано так:

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial U}\right)_{\lambda},$$

где производная берется при постоянных внешних параметрах системы. Согласно формуле Больцмана (6.10)

$$\Omega = e^{\frac{1}{k}S}$$

и, следовательно,

$$\sigma = \frac{1}{k} S; \quad \frac{1}{\theta} = \frac{1}{k}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\lambda}.$$

Воспользуемся формулой из термодинамики

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\lambda} = \frac{1}{T}$$

[см. (12.13)]. Таким образом, величина θ пропорциональна температуре термостата:

$$\theta = kT. \tag{7.15}$$

Подставим в формулу канонического распределения (7.5) выражение (7.15). Получим

$$W(\varepsilon) = \frac{\Omega(\varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{\sum\limits_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}. \tag{7.16}$$

В каноническое распределение явным образом входит температура. Благодаря этому легко устанавливается связь между статистическим и термодинамическим описанием одного и того же объекта. Это обуславливает его широкое применение в задачах статистической физики.

Каноническое распределение (в рамках классической физики) было получено Гиббсом в 1901 г.

Следует заметить, что термодинамической системе с заданной температурой в статистической физике фактически соответствуют два различных объекта. Во-первых, это замкнутая система, состоящая из многих подсистем и находящаяся в равновесии. Во-вторых, это незамкнутая система, взаимодействующая с термостатом. В первом случае температура, как и любой термодинамический параметр, является усредненной характеристикой внутреннего движения, значение которой определено с точностью до малых флуктуаций. Во втором случае температура системы считается фиксированной и, поскольку имеет место термодинамическое равновесие, она равна температуре термостата.

Флуктуации тем меньше, чем больше система. Это и обусловливает возможность создания термостата, т. е. тела, температура которого должна сохраняться неизменной. В системе, состоящей из небольшого числа частиц, понятие температуры становится неопределенным, и оно полностью теряет смысл, если применять его к отдельной частице.

Рассмотрим систему, состоящую из двух квазинезависимых подсистем. Пусть для нее справедливо каноническое распределение.

$$W(\varepsilon) = \frac{1}{Z(\theta)} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta}} \Omega(\varepsilon). \qquad (7.17)$$

На основании формул (7.12), (7.13), (7.14) пишем:

$$W(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1} W(\varepsilon_1) W_2(\varepsilon - \varepsilon_1) = \sum_{\varepsilon_1+\varepsilon_2=\varepsilon} \sum W_1(\varepsilon_1) W_2(\varepsilon_2),$$

причем

$$W_1(\varepsilon_1) = \frac{1}{Z_1(\theta)} e^{-\frac{\varepsilon_1}{\theta}} \Omega_1(\varepsilon_1); \quad W_2(\varepsilon_2) = \frac{1}{Z_2(\theta)} e^{-\frac{\varepsilon_2}{\theta}} \Omega_2(\varepsilon_2),$$

и, следовательно, распределения для частей системы имеют тот же вид (7.17), что и для всей системы в целом. Данный вывод непосредственно обобщается на системы, состоящие из любого числа квазинезависимых подсистем.

При изучении свойств газов в классической статистике в качестве квазинезависимых подсистем допустимо рассматривать отдельные частицы. Тогда указанное правило позволяет найти закон распределения частиц по энергиям: он имеет тот же вид, что и каноническое распределение при заданной температуре системы. В этом смысле каноническое распределение можно применять и к отдельным частицам. Температура, как параметр распределения, остается характеристикой макроскопического объекта. Она описывает состояние всего газа в целом.

7.3. Каноническое распределение в квантовой и классической областях. Квазиклассическое приближение

Установим связь между каноническими распределениями (7.16) и (6.7). Для этого выполним переход от квантового распределения к классическому.

Уровни энергии квантовой системы дискретны, в классической физике энергия — непрерывная величина. Рассмотрим узкий интервал энергий от E до $E + \Delta E$. Вероятность обнаружения системы в одном из состояний внутри интервала согласно (7.16) равна

$$\Delta W(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} \Delta\Omega(E)}{\sum\limits_{E} e^{-\frac{E}{kT}} \Delta\Omega(E)}.$$

При этом предполагается, что во всех точках между E и $E + \Delta E$ экспонента $e^{-E/kT}$ имеет приблизительно одно и то же значение. Практически всегда уровни энергии макроскопических систем расположены настолько тесно друг к другу, что энергию можно считать непрерывно изменяющейся величиной. Это позволяет перейти к бесконечно малым интервалам энергии и суммирование заменить интегрированием. Обозначая в данном случае через $\Omega(E)$ число состояний при всех энергиях от 0 до E, получаем

$$dW(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)}{\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Omega(E)}$$

Далее с помощью соотношения (4.8) находим $d\Omega\,(E)$.

$$d\Omega\,(E) = \frac{d\Gamma\,(E)}{(2\pi\hbar)\,f} = \frac{d\Gamma}{dE}\,\frac{dE}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Тогда

$$dW\,(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}\,\frac{d\Gamma}{dE}\,dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}}\,\frac{d\Gamma}{dE}\,dE}. \tag{7.18}$$

Это и есть классическое каноническое распределение.

Здесь оно записано как распределение вероятностей для энергии системы. Плотность вероятности выражается формулой

$$\rho\,(E) = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}\,\frac{d\Gamma}{dE}}{\int e^{-\frac{E}{kT}}\,\frac{d\Gamma}{dE}\,dE}.$$

Стоящий в знаменателе интеграл обеспечивает нормировку на единицу плотности вероятности для значений энергии системы. Отметим также, что в согласии с классическим определением энтропии (6.11) вместо числа состояний $\Omega\,(E)$ в формулу распределения (7.18) входит величина $\frac{d\Gamma}{dE}$.

Запишем выражение (7.18) в виде

$$dW = \frac{e^{-\frac{E}{kT}}\,d\Gamma}{\int e^{-\frac{E}{kT}}\,d\Gamma}. \tag{7.19}$$

Взятое в таком виде, классическое каноническое распределение определяет вероятность того, что фазовая точка, отображающая состояние системы, попадает в элемент объема фазового пространства $d\Gamma$. Это равносильно тому, что обобщенные координаты и обобщенные импульсы системы примут одновременно значения, лежащие в соответствующих интервалах $(q,\ q + dq)$ и $(p,\ p + dp)$, а энергия станет равной $E\,(q,\ p)$. Поэтому соотношение (7.19) совпадает с ранее полученной формулой (6.7).

Выделяя зависимость всех величин от переменных q и p, представим распределение (7.19) в виде

$$dW\,(q,\ p) = \frac{1}{I}\,e^{-\frac{E\,(q,\ p)}{kT}}\,dqdp, \tag{7.20}$$

где

$$I = \int e^{-\frac{E\,(q,\ p)}{kT}}\,dqdp. \tag{7.21}$$

Статистический интеграл I играет в классической статистике ту же роль, что и статистическая сумма Z в квантовой статистике.

Классические распределения (7.18), (7.19) и (7.20) имеют ограниченную применимость. (Критерий, устанавливающий, в каких пределах законно использование классической статистической физики, будет дан в § 21.4.) В этом они уступают строгим квантовым соотношениям. Однако вычисления по квантовым формулам часто оказываются слишком сложными. Поэтому в конкретных расчетах часто применяются приближенные квазиклассические выражения.

Например, в формуле статистической суммы (7.6)

$$Z = \sum_E \Omega(E)\, e^{-E/kT}$$

суммирование заменяется интегрированием:

$$Z = \int e^{-E/kT} d\Omega(E).$$

Причем $d\Omega(E)$ находится с помощью какой-нибудь из формул (4.8), (4.10), (4.13). В частности, квазиклассическое соотношение

$$Z = \frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-E/kT}\, dqdp \qquad (7.22)$$

будет использовано ниже при изучении свойств газов.

Статистическая сумма (7.22) отличается от статистического интеграла (7.21) только постоянным множителем $\frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}}$. Однако без него нельзя получить во всех отношениях корректных выражений для термодинамических характеристик системы.

7.4. Сводка основных понятий и принципов статистической физики

Статистическая система состоит из огромного числа квазинезависимых подсистем, слабо взаимодействующих между собой. Система рассматривается как замкнутая, подсистемы — как квазизамкнутые.

Микросостояние системы задается как механическое состояние всех ее микрочастиц, т. е. как совокупность $3N$ пар значений координат q_i и импульсов p_i. Для квантовых систем указываются квантовые состояния всех подсистем.

Статистическое распределение определяет вероятность нахождения системы в различных микросостояниях:

$$W_i = W(\varepsilon_i);\quad dW = \rho(q, p)\, d\Gamma,$$

а вместе с тем средние значения величин как параметров макросостояния:

$$\overline{L} = \sum_i L W_i; \qquad \overline{L} = \int \rho L d\Gamma.$$

Статистическое равновесие достигается самопроизвольно. Оно отличается постоянством функции статистического распределения во времени. Ему соответствует максимальная термодинамическая вероятность.

Основным положением статистической физики является постулат микроканонического распределения. Из него следует каноническое распределение, которое обычно и применяется в теоретических и практических исследованиях.

Связь статистического и термодинамического описания системы основывается на формуле Больцмана $S = k \ln W_T$.

Поведение неравновесных систем изучается с помощью формулы Больцмана. При этом неравновесная система представляется как совокупность равновесных квазинезависимых подсистем.

Задачи к главе II

2.1. Найти уравнение фазовой траектории: а) для точки, совершающей гармонические колебания вдоль оси Ox по закону $x = a \cos \omega t$; б) для точки, свободно падающей в однородном поле тяготения.

Ответ. а) эллипс $\dfrac{p^2}{m^2a^2\omega^2} + \dfrac{x^2}{a^2} = 1$;

б) парабола $p = -m\sqrt{2g(h-x)}$ (ось Ox направлена вверх, h — начальная высота, g — ускорение силы тяжести).

2.2. Найти объем фазового пространства, соответствующего всем возможным состояниям релятивистского движения свободной материальной точки, при энергиях, не превышающих ε.

Ответ.

$$g(\varepsilon) = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{\varepsilon^2}{c^2} - m^2c^2\right)^{3/2}.$$

2.3. Найти число квантовых состояний фотона в интервале энергий от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$.

Решение.

Фотон рассматривается как релятивистская частица, масса которой $m = 0$. Из решения задачи 2.2 следует, что фазовый объем $dg(\varepsilon)$, приходящийся на состояния в указанном интервале энергий, равен

$$dg(\varepsilon) = \frac{4\pi V \varepsilon^2}{c^3} d\varepsilon.$$

Используя формулу (4.8), получаем:

$$d\zeta(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2}{\pi^2\hbar^3c^3} d\varepsilon.$$

(Учтены две возможные ориентации спина.)

2.4. Найти объем фазового пространства, приходящийся на одно квантовое состояние одномерного гармонического осциллятора.

Решение.

Фазовое пространство двумерно. Согласно данным задачи 2.1 всем состояниям движения с энергией, меньшей ε, соответствует площадь эллипса с полуосями $\dfrac{1}{\omega}\sqrt{\dfrac{2\varepsilon}{m}}$ и $\sqrt{2\varepsilon m}$. (Напомним, что энергия классического осциллятора связана с амплитудой формулой $\varepsilon = \dfrac{m\omega^2a^2}{2}$.) Отсюда объем фазового пространства, приходящийся на все состояния с энергией от 0 до ε, равен

$$g(\varepsilon) = \frac{2\pi\varepsilon}{\omega}.$$

Используя правило квантования энергии осциллятора

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right);\ n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots,$$

получаем искомый объем τ:

$$\tau = \frac{2\pi\hbar}{1 - \frac{\hbar\omega}{2\varepsilon}}.$$

При $\varepsilon >> \hbar\omega$ $\tau \approx 2\pi\hbar$ (рис. 8, где выделены зоны, приходящиеся на различные квантовые состояния).

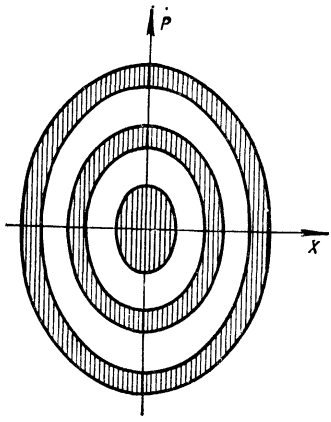

Рис. 8

2.5. Показать, что наиболее вероятным является состояние газа с равномерным распределением частиц по двум половинам объема.

Решение.

Каждая молекула имеет равную 1/2 вероятность оказаться в левой или правой половине сосуда. Вероятность того, что n конкретных молекул находятся слева, а $(N - n)$ остальных — справа, равна $\frac{1}{2^N}$.

Вероятность того, что любые n молекул окажутся слева, а остальные $(N - n)$ — справа, получится умножением $\frac{1}{2^N}$ на число способов, которыми можно выбрать указанные n частиц:

$$W(n) = C_N^n \frac{1}{2^N} = \frac{N!}{n!\,(N-n)!\,2^N}.$$

Это выражение имеет максимум при $n = N/2$.

2.6. Найти вид функции $W(n)$ предыдущей задачи вблизи максимума.

Указание. Использовать приближенную формулу Стирлинга (П.10).

Ответ.

$$W(x) \approx W(0) e^{-\frac{x^2}{a}}\ \left(a = \frac{N}{2};\ x = n - a;\ |x| << a\right).$$

2.7. Дана система из N квазинезависимых частиц с полуцелым спином. Требуется найти состояние с наиболее вероятным значением суммарной проекции спина системы на Oz.

Указание. Использовать решение задачи 2.5.

Ответ. $S_z = 0$.

2.8. Записать классическое каноническое распределение для идеального газа. Исследовать вид распределения вблизи точки максимума.

Решение.

На основании формул (7.18) и (3.12) имеем:

$$dW(E) = f(E)\,dE,$$

$$f(E) = \text{const}\, E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Запишем функцию $f(E)$ в виде

$$f(E) = e^{\varphi(E)},$$

$$\varphi(E) = \text{const} + \left(\frac{3N}{2} - 1\right)\ln E - \frac{E}{kT}.$$

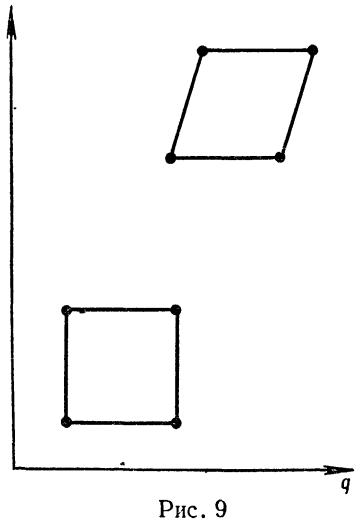

Рис. 9

Обозначим точку максимума через E_0. Вблизи точки максимума

$$\varphi(E) \approx \varphi(E_0) + \varphi'(E_0)(E - E_0) + \frac{1}{2}\varphi''(E_0)(E - E_0)^2,$$

причем $\varphi'(E_0) = 0$.

Вычислив $\varphi''(E_0)$, получаем возможность представить $f(E)$ в окрестности точки E_0 в виде

$$f(E) \approx \text{const}\, e^{-\frac{(E-E_0)^2}{2kTE_0}}.$$

2.9. Найти фазовые траектории одномерного движения материальных точек в однородном поле тяготения. Проиллюстрировать справедливость теоремы Лиувилля.

Указание. Начальные положения изображающих точек расположить по сторонам квадрата (рис. 9).

2.10. Макросистема состоит из N независимых подсистем. Квантовые состояния подсистем обозначаются индексом i. Записать выражение для энтропии через значения чисел n_i, задающих число подсистем в каждом квантовом состоянии.

Решение.

N подсистем можно распределить по m состояниям при заданных n_i числом способов, равным

$$\frac{N!}{n_1!\, n_2!\, \ldots\, n_m!}$$

(см. «Приложение»). Используя формулу Больцмана (6.10) и приближенную формулу Стирлинга (П.10), получаем при $n_i >> 1$:

$$S = k\left[N \ln N - \sum_{i=1}^{m} n_i \ln n_i\right].$$

2.11. Найти значения чисел n (см. предыдущую задачу) в состоянии равновесия.

Решение.

Ищем максимум энтропии при дополнительных условиях:

$$\sum_{i=1}^{m} n_i = N; \quad \sum_{i=1}^{m} \varepsilon_i n_i = E. \tag{1}$$

Условие максимума

$$\delta S = 0$$

или

$$\sum_{i=1}^{m} \delta n_i (\ln n_i + 1) = 0. \tag{2}$$

Из наложенных условий (1) следует, что

$$\sum_{i=1}^{m} \delta n_i = 0; \quad \sum_{i=1}^{m} \varepsilon_i \delta n_i = 0. \tag{3}$$

Умножая равенства (3) на произвольные постоянные множители α и β и складывая с равенством (2), имеем:

$$\sum_{i=1}^{m} \delta n_i (\ln n_i + \alpha + \beta\varepsilon_i) = 0.$$

Отсюда

$$n_i = \text{const}\, e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

Это не что иное, как каноническое распределение.

Глава III
ЗАКОНЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

§ 8. ОПИСАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

8.1. Параметры термодинамического состояния

Исторически термодинамика как наука сложилась ранее выяснения сущности теплового движения, поэтому метод исследования в термодинамике не опирается на представления о внутреннем движении и называется феноменологическим.

Любой макроскопический объект может рассматриваться как термодинамическая система. Современная термодинамика изучает как системы, находящиеся в равновесии, так и системы, не находящиеся в равновесии. В данном курсе преимущественно рассматривается равновесная термодинамика. (Но при этом некоторые выводы оказывается возможным сделать и о неравновесных системах.)

Хотя особенностью термодинамического метода является отказ от исследования микроскопического движения внутри физического тела, такое движение существует. Термодинамика, ничего «не зная» о внутреннем движении, вынуждена постулировать его наличие, приписывать ему определенную энергию, делать какие-то заключения о его свойствах и макроскопических характеристиках. Все вводимые в этой науке положения основаны на изучении и обобщении экспериментальных данных. Мы же изучаем термодинамику, опираясь на статистические представления о природе теплового движения, тепловых явлений и свойств. На этой основе термодинамические понятия, величины и законы должны получить статистическое толкование. Поэтому наряду с термодинамическими понятиями и положениями далее будут даваться их статистические интерпретации.

Термодинамические системы отличаются друг от друга количеством вещества, объемом, химическим составом и внутренним строением, давлением, температурой, намагниченностью, электрическим состоянием, поверхностным натяжением и т. д. Разнообразные свойства веществ и явлений описываются с помощью физических величин, которые называются параметрами системы. Совокупность значений независимых параметров определяет состояние системы. Какими именно параметрами можно с достаточной полнотой описать конкретный объект или происходящий процесс, указывает опыт.

Параметры делятся на внешние и внутренние. Внутренние параметры зависят от свойств системы, внешние параметры целиком определяются действием тел, не входящих в систему. Если, например, газ

заключен в сосуд, то его объем есть внешний параметр, а давление — внутренний. Но указанное деление зависит от конкретной ситуации. Поэтому в иных условиях объем газа может оказаться внутренним параметром, а давление — внешним (например, если газ в цилиндре сжат поршнем).

Различают еще параметры интенсивные и экстенсивные. В первую группу входят величины, не зависящие непосредственно от массы или количества вещества в системе. Это, например, давление, температура. Параметры, пропорциональные массе или числу частиц, относятся ко второй группе. Экстенсивными величинами являются, например, энергия и объем системы. Если две одинаковые системы, находящиеся в одинаковых условиях, соединить вместе, то значения интенсивных факторов сохранятся, а объем и энергия объединенной системы будут вдвое больше, чем каждой из подсистем. Экстенсивные параметры характеризуют систему как целое и обладают свойством аддитивности, интенсивные же параметры принимают определенные значения в каждой точке.

Заметим еще, что часть параметров являются механическими характеристиками системы, таковы масса, объем, давление. К ним принадлежит фактически и энергия системы, складывающаяся из механических энергий входящих в нее частиц. Другие параметры описывают электрические или, скажем, оптические свойства. А третьи специфичны для термодинамики как науки о тепловых свойствах тел; это, например, температура, энтропия и др. Известно, что давление, энергия и другие характеристики систем зависят от температуры. Отсюда видно, что эти термодинамические величины не вполне тождественны со своими механическими аналогами.

8.2. Равновесное состояние в термодинамике

Если параметры системы постоянны во времени, то состояние называется стационарным. Изменение хотя бы одной характеристики свидетельствует об изменении состояния, о том, что происходит какой-то физический процесс.

Стационарное состояние системы, в котором достигнута полная однородность во всех возможных отношениях и отсутствуют любые потоки, называется равновесным.

Система, не обменивающаяся с внешними телами ни энергией, ни частицами, называется замкнутой. Опыт показывает, что во всех замкнутых системах, где температура, давление, концентрация какого-либо вещества и другие величины имеют не одинаковые значения в различных точках, происходит процесс выравнивания, продолжающийся до тех пор, пока система не станет однородной. *Замкнутая система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно из него не выходит.*

Статистическая интерпретация этого положения уже дана в главе II, — с этой точки зрения равновесное состояние есть наиболее вероятное. Системы, находящиеся в равновесном состоянии, в известном смысле являются простейшими: в статистической теории они описы-

ваются простыми и универсальными функциями статистического распределения — микроканоническим или каноническим распределением.

Физические величины, описывающие равновесное макроскопическое состояние, называются термодинамическими.

В статистической термодинамике все внутренние термодинамические параметры определяются как средние значения, вычисленные по распределению (см. § 5.2). Термодинамика не учитывает флуктуаций физических величин, однако в статистической теории их специально изучают (см. гл. VII).

Внешние термодинамические параметры считаются точно заданными, т. е. флуктуации здесь принципиально не учитываются.

Для равновесного состояния характерно наименьшее число параметров, описывающих систему. Кроме того, между ними существуют определенные зависимости, отражающие взаимосвязь свойств системы и происходящие в ней процессы. Изучение этих зависимостей входит в содержание термодинамики. В качестве примера таких зависимостей можно привести уравнение состояния идеального газа

$$PV = \frac{m}{\mu} RT,$$

выражение для его внутренней энергии

$$U = \frac{m}{\mu} C_v T$$

и т. д., которые известны из курса общей физики. Если в термодинамике подобные зависимости являются обобщением опыта, то статистическая термодинамика выводит их теоретически из своих исходных положений (см. § 14).

При этом оказывается, что *все внутренние параметры есть функции внешних параметров и температуры*. Это означает, например, что задание объема, температуры и числа частиц однозначно определяет состояние газа, так как энергия, давление, энтропия и другие величины находятся через V, T и N.

8.3. Внутренняя энергия

Выше выяснена особая роль энергии для описания статистических закономерностей системы микрочастиц. Обращалось внимание на то, что для применения статистического метода характерно равенство энергии системы сумме энергий ее частей.

Фундаментальная роль энергии сохраняется и в термодинамике. Поскольку и здесь движение системы как целого в пространстве не рассматривается, вся энергия системы отождествляется с внутренней энергией. Она является однозначной функцией состояния системы, которое определяется температурой и внешними параметрами.

Такая точка зрения на энергию подтверждается статистической физикой. Согласно ее законам внутреннюю энергию можно опреде-

лить как среднее от энергии системы по каноническому распределению Гиббса (7.16):

$$U = \overline{E} = \frac{\sum\limits_{E} E\Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum\limits_{E} \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}}. \qquad (8.1)$$

Термодинамика, как и статистика, изучает только такие системы, энергия которых есть аддитивная величина: энергия системы равна сумме энергий ее частей. Фактически это означает некоторую идеализацию реальных объектов. Энергия системы, состоящей из двух подсистем, равна, в общем случае, сумме энергий подсистем и энергии их взаимодействия в зоне непосредственного контакта. Для макроскопических тел последним слагаемым практически всегда можно пренебречь.

Важное значение внутренней энергии в термодинамике обусловлено законом сохранения энергии. Выяснение особенностей превращений внутренней энергии в другие виды или передачи ее другим телам составляет главную задачу термодинамики. (Некогда использование внутренней энергии в тепловых машинах послужило толчком к развитию термодинамики.)

8.4. Термодинамическая температура

Понятие температуры является фундаментальным для теории тепловых явлений. Мы уже рассматривали статистическую температуру $\theta = kT$ в § 7.2 — она характеризует равновесное состояние системы в целом, являясь мерой интенсивности внутреннего движения. От θ непосредственно зависит распределение частиц по энергиям: чем выше θ, тем больше частиц с большой энергией, и наоборот. Кроме того, параметр θ позволяет судить о наличии или отсутствии равновесия между двумя системами с различными или одинаковыми значениями этого параметра. Аналогичным образом в термодинамике понятие температуры связано с теплообменом между двумя системами.

Для уяснения понятия теплообмена проведем следующие рассуждения. Допустим, что можно изменить энергию системы микрочастиц без изменения спектра допустимых квантовых состояний системы, которые задаются внешними условиями (и видом частиц). Согласно формуле (8.1) это значит, что энергетические уровни системы остаются прежними, а изменение энергии системы происходит за счет изменения заселенности уровней — в одних состояниях она становится больше, а в других — меньше. Поскольку состояние системы осталось равновесным, в формуле канонического распределения изменяется только модуль θ или температура. Такого рода процессы широко распространены в природе: при неизменных внешних параметрах изменяется энергия системы и ее температура. Это нагревание и охлаждение тел. В природе существует специфический атомно-молекулярный механизм передачи энергии от одного тела к другому за счет взаимодействия

частиц в зоне прямого контакта тел. Он носит название теплопередачи, а количество передаваемой энергии называется теплотой.

Пусть две системы имеют температуры T_1 и T_2. Объединим их в одну. По виду канонического распределения не трудно заключить, что равновесное распределение сохранится только при условии $T_1 = T_2$ (см. § 7.2). В противном случае система окажется в неравновесном состоянии, между ее частями будет происходить теплообмен до тех пор, пока не установится равновесное состояние. При теплообмене температура одного тела уменьшается, а температура другого увеличивается до выравнивания. Следовательно, теплота передается от тела с большей температурой телу с меньшей температурой. (Этот вопрос будет подробнее обсужден в § 10.2.)

Указанные соображения о теплопередаче, понятные с точки зрения статистической физики, лежат в основе феноменологического определения температуры в термодинамике. Возьмем две системы с фиксированными внешними параметрами. Пусть каждая из них находится в равновесии. Если привести их в контакт, чтобы они могли взаимодействовать и обмениваться энергией, то произойдет одно из двух: либо обе системы останутся в равновесии и, следовательно, объединенная система тоже окажется в равновесии, либо равновесие систем нарушится, их состояние изменится. Таким образом, все макроскопические системы обладают свойством находиться или не находиться в равновесии друг с другом при указанных условиях. Возникает необходимость охарактеризовать состояние термодинамических систем специфической величиной, которая и получила название термодинамической температуры.

Объективное измерение температуры возможно благодаря транзитивности термодинамического равновесия. Пусть имеются три равновесные системы: A, B и C. Если при установлении контакта система C оказывается в равновесии с каждой из двух систем A и B в отдельности, то системы A и B при осуществлении контакта между ними будут также в равновесии друг с другом. Иными словами, если температуры систем A и C одинаковы и температуры систем B и C тоже одинаковы, то температуры систем A и B равны. Поэтому можно сравнивать температуры тел, не приведя их в непосредственный контакт друг с другом. Для измерений температуры надо взять систему тел в определенных состояниях и приписать им какие-то числовые значения температуры. Так может быть выбрана шкала температур.

Изменение температуры вызывает изменение других внутренних параметров системы. При фиксированных внешних параметрах эта связь однозначна, что позволяет судить о температуре тела по значениям соответствующей физической величины. На этом основано устройство всех термометров. В зависимости от конструкции термометра температура может быть определена: длиной столбика ртути, объемом газа, электрическим сопротивлением, термоэдс и т. д.

Температуру, которая определяется показаниями конкретного термометра, называют эмпирической температурой. Следует заметить, что даже при одинаковом выборе шкалы термометры, если они устроены по-разному, дают совпадающие показания лишь в опорных точках.

Поэтому в термодинамике принципиальное значение имеет измерение температур, не зависящее от выбора того или иного термометра (см. § 10.6).

Широкое применение имеет шкала Кельвина

$$T = t + 273{,}15 \text{ K}, \tag{8.2}$$

где t — температура по шкале Цельсия (равномерная шкала, в которой значение 0 °С приписывается тающему льду, а значение 100 °С — воде, кипящей при нормальном атмосферном давлении).

При использовании шкалы Кельвина температуру T, измеряемую по газовому термометру, можно отождествить со статистической температурой в соответствии с формулой (7.15)

$$\theta = kT$$

и температуру измерять не в кельвинах, а в энергетических единицах — джоулях. Причем

$$1\text{K} \approx 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}.$$

§ 9. ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

9.1. Равновесные процессы

Термодинамика изучает равновесные процессы. Если в ходе процесса система в каждый момент времени находится в равновесном состоянии, то процесс называется равновесным. Подчеркнем еще раз: и начальное, и конечное, и все промежуточные состояния должны быть равновесными.

В теоретических рассуждениях равновесные процессы обычно считаются протекающими бесконечно медленно, квазистатически. Каждое последующее состояние в ходе процесса бесконечно мало отличается от предыдущего. В каждый момент систему приближенно можно считать неизменяющейся, застывшей в равновесном состоянии. Равновесный процесс есть идеализация реальных физических явлений. Такие модельные представления имеются в каждом разделе физики. Вспомним, например, равномерное движение в механике.

Для выяснения существа приближения, или идеализации, рассмотрим сжатие газа в цилиндре под действием поршня. При движении поршня у его поверхности плотность газа увеличивается. Поэтому в принципе состояния газа при сжатии не равновесны. Однако если уплотнение невелико, захватывает малую часть вещества и рассасывается значительно быстрее, чем поршень проходит расстояние, равное толщине более плотного слоя газа, то отклонением от равновесия можно пренебречь. Другой пример: если системе сообщается теплота через одну из ее границ так, что она практически мгновенно рассеивается по всему объему, то температура в каждой точке будет одинаковой и равновесие сохраняется.

В общем случае процесс можно считать равновесным, если скорость изменения произвольного параметра $\frac{da}{dt}$ в ходе процесса значи-

тельно меньше средней скорости изменения этого же параметра при релаксации

$$\left|\frac{da}{dt}\right| \ll \frac{|\Delta a|}{\tau}, \tag{9.1}$$

где τ — время релаксации. Отсюда видно, что любой достаточно медленный процесс всегда близок к равновесному. В газах, где при нормальных условиях $\tau \leqslant 10^{-6}$ с, даже быстрые с обычной точки зрения изменения состояния все еще могут удовлетворять неравенству (9.1).

При равновесном процессе внутренняя энергия оказывается в каждый момент времени однозначной функцией состояния, т. е. функцией определенных внешних и внутренних параметров состояния. А это значит, что изменения энергии определяются изменениями этих параметров. Соотношения, найденные для равновесных процессов, часто пригодны и для описания произвольных процессов, неравновесных и нестатических.

9.2. Работа в термодинамике. Теплота

Любой способ передачи энергии, связанный с изменением внешних параметров системы, называется работой. Например, расширение газа происходит при изменении объема. При этом на преодоление сопротивления внешних тел расходуется часть энергии системы. В данном случае понятие работы совпадает с аналогичным механическим понятием Или при изменении напряженности электрического поля изменяется поляризация вещества. О передаче энергии свидетельствует охлаждение или нагревание диэлектрика. Количество энергии, переданной при совершении работы, также называется работой.

Для равновесных процессов работа A, совершенная при бесконечно малом изменении внешнего параметра λ, равна

$$\delta A = \Lambda d\lambda, \tag{9.2}$$

где Λ — обобщенная сила, сопряженная параметру λ.

Действительно, при равновесном адиабатическом переходе из состояния λ в состояние $\lambda + d\lambda$ энергия изменяется на

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \lambda}\, d\lambda.$$

Убыль энергии равна работе. Отсюда

$$\Lambda = -\left(\frac{dU}{d\lambda}\right)_{\text{ад}}.$$

Величина Λ является внутренним параметром системы и поэтому представляет собой некоторую функцию от температуры и внешних параметров системы.

В качестве примера укажем элементарную работу расширения газа:

$$\delta A = PdV,$$

работу сил поверхностного натяжения:

$$\delta A = -\sigma d\Sigma, \tag{9.3}$$

где Σ — площадь поверхности жидкости, а σ — коэффициент поверхностного натяжения, и работу поляризации диэлектрика, рассчитанную на единицу объема:

$$\delta \tilde{A} = -\vec{E}d\vec{D}. \tag{9.4}$$

В последней формуле $\vec{E}$ — напряженность электрического поля, $\vec{D}$ — электрическая индукция, тильда «$\sim$» указывает на удельный характер величины. (Вывод формулы (9.4) см. в задаче 3.6.)

Работа, произведенная при одновременном изменении нескольких внешних параметров, равна

$$\delta A = \sum_i \Lambda_i d\lambda_i.$$

В § 8.3 уже говорилось об изменении внутренней энергии системы без изменения внешних параметров, т. е. без совершения работы. Опыт показывает, что система может получать и отдавать энергию и при постоянных внешних параметрах. Такой способ передачи энергии от системы к системе называется теплопередачей или теплообменом. Количество энергии, переданное в результате теплообмена, называется теплотой. Теплота обозначается буквой Q. Элементарная теплота процесса часто выражается аналогичным (9.2) соотношением:

$$\delta Q = CdT, \tag{9.5}$$

где C — теплоемкость системы. Однако эта формула не всегда применима, так как система может отдавать и получать теплоту изотермически, без изменения температуры. (Общее выражение для δQ будет получено далее в § 10.1.)

Термины «работа» и «теплота» служат для указания способа перехода энергии от одних тел к другим. Следовательно, соответствующие величины A и Q являются характеристиками совершаемого процесса, а не состояния системы.

9.3. Первое начало термодинамики

В макроскопических процессах и явлениях наблюдается переход различных видов энергии во внутреннюю энергию систем и обратно. Количественная сторона этих взаимопревращений описывается первым началом термодинамики. Существует несколько эквивалентных формулировок этого закона. Но в принципе первое начало есть закон сохранения энергии: *энергия не исчезает и не возникает вновь, она лишь переходит из одной формы в другую и от одного тела к другому.*

Применение этого положения к тепловым процессам исторически означало открытие внутренней энергии как вида энергии. (До этого природу тепловых явлений видели в движении особой субстанции — теплорода.)

Внутренняя энергия любой системы изменяется только при взаимо-

действиях с внешними телами. Поэтому *энергия замкнутой системы должна быть постоянной.*

При переходах системы из одного состояния в другое энергия изменяется. *Каждому состоянию системы соответствует одно и только одно значение энергии.* (В противном случае могли бы происходить процессы, которые шли бы с нарушением закона сохранения энергии, поэтому и два последних выделенных утверждения представляют собой возможную формулировку первого начала термодинамики.)

Математическим выражением первого начала является уравнение

$$dU = \delta Q - \delta A. \tag{9.6}$$

Эта формула определяет бесконечно малое приращение внутренней энергии системы dU в некотором процессе. Символы δA и δQ обозначают бесконечно малые работу и теплоту. В формуле (9.6) работа δA положительна, если система совершает работу над внешними телами; теплота δQ положительна, когда система получает ее от других объектов.

Некогда установление факта, что теплота есть переданное количество энергии, а не особая субстанция, имело чрезвычайно важное значение в развитии термодинамики. Однако выяснение единой природы работы и теплоты не устраняет качественных различий этих двух способов передачи энергии. Путем совершения работы данный вид энергии можно преобразовать в любой другой. Теплообмен же служит только для превращения внутренней энергии одной системы во внутреннюю же энергию другой системы. (Другие стороны вопроса о неравноценности теплообмена и работы выяснятся при обсуждении второго начала термодинамики.)

Работа и теплообмен исчерпывают все пути передачи энергии для системы с постоянным числом частиц. Поэтому в левой части равенства (9.6) стоит полное изменение энергии при любом процессе. При конечном переходе из одного состояния в другое

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 dU;\ A_{12} = \int_1^2 \delta A;\ Q_{12} = \int_1^2 \delta Q \tag{9.7}$$

и

$$U_2 - U_1 = Q_{12} - A_{12}. \tag{9.8}$$

Поскольку энергия системы однозначно связана с ее состоянием, приращение $\Delta U = U_2 - U_1$ не зависит от пути перехода, оно определяется только начальным и конечным состоянием. С математической точки зрения это означает, что dU есть полный дифференциал некоторой функции состояния системы.

Напротив, значения Q_{12} и A_{12} существенно зависят от характера процесса. Для их вычисления недостаточно знать только начальное и конечное состояния: δA и δQ не являются полными дифференциалами какой-либо функции от параметров системы.

В круговых процессах, или циклах, система в итоге возвращается

в начальное состояние. В этом случае согласно (9.7) и (9.8)

$$\Delta U = 0; \quad A = Q.$$

Отсюда следует еще одна формулировка первого начала: *невозможен вечный двигатель первого рода, т. е. периодически действующая машина, которая совершала бы работу, не заимствуя энергии извне.*

Действительно, при $Q = 0$ и $A = 0$. Чтобы совершать работу, машина должна получать теплоту от внешних тел.

Если известна функциональная зависимость обобщенных сил и теплоемкостей от внешних параметров и температуры, то совершенная системой работа и полученная теплота в ходе равновесного процесса могут быть вычислены по формулам (9.7) и (9.8). В частности, для идеального газа зависимость давления от объема и температуры выражается уравнением Менделеева — Клапейрона, а изохорическая и изобарическая теплоемкости являются постоянными величинами. Отсюда следуют известные формулы для теплоты и работы при различных процессах.

Для изучения равновесных процессов часто прибегают к графическим методам. Рассмотрим рисунок 10. Состояние газа в каждый момент времени изображается точкой на диаграмме (P — V), переходу из состояния *1* в состояние *2* соответствуют кривые *1a2* или *1b2*. Заштрихованные площади под кривыми согласно формуле (9.7) равны работе процессов *1a2* или *1b2* соответственно. Переход *1a2b1* представляет собой круговой процесс. Из графика следует, что площадь между кривыми *1a2* и *1b2* равна совершенной за цикл работе. Она положительна, если график прямого процесса *1a2* идет выше графика обратного процесса *2b1*, т. е. если обход кривой цикла совершается по часовой стрелке.

§ 10. ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

10.1. Связь изменения энтропии системы и теплоты

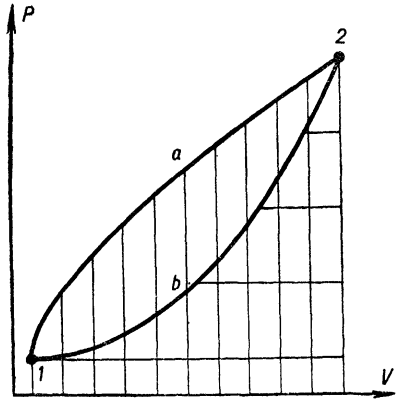

Рис. 10

Исходным определением энтропии в статистической физике служит формула Больцмана (6.10): она позволяет вычислить энтропию замкнутой системы, состояние которой задается совокупностью внешних параметров λ и энергией E:

$$S = k \ln \Omega (E, \lambda).$$

Рассмотрим теперь систему, у которой фиксирована не энергия, а температура. У такого объекта вероятности различных состояний находятся с помощью канонического распределения (7.5). Энергия системы не имеет определенного значения, и поэтому энтропия систе-

мы может быть определена только как средняя величина по каноническому распределению:

$$S = k\,\overline{\ln \Omega\,(E, \lambda)}.$$

Для любой макроскопической системы выполняются приближенные соотношения (7.7) и (7.8) с точностью, превышающей любые практические потребности. Поэтому энтропия может быть вычислена по формуле

$$S = k \ln \Omega\,(U, \lambda),$$

где U — термодинамическая внутренняя энергия (она равна $\bar{E}$). Это выражение однозначно определяет энтропию как функцию термодинамического состояния системы.

Изменение энтропии в произвольном равновесном процессе равно

$$dS = k\left[\left(\frac{\partial}{\partial U} \ln \Omega\right)_\lambda dU + \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega\right)_U d\lambda\right]. \tag{10.1}$$

Согласно (7.4)

$$\frac{\partial}{\partial E} \ln \Omega\,(E, \lambda) = \frac{1}{\theta},$$

где θ — статистическая температура системы. Поэтому выражение (10.1) можно записать как

$$dS = \frac{k}{\theta} dU + \frac{k}{\theta} \Lambda d\lambda, \tag{10.2}$$

где

$$\Lambda = \theta\left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Omega\right)_U.$$

Из (10.2) следует, что

$$dU = \frac{\theta}{k} dS - \Lambda d\lambda.$$

Используя (9.2) и сравнивая последнее соотношение с выражением (9.6) для первого начала термодинамики, получаем формулу

$$\frac{\theta}{k} dS = \delta Q,$$

или

$$dS = \frac{k \delta Q}{\theta}.$$

Слева стоит полный дифференциал функции состояния системы. Поэтому величина $\frac{k}{\theta}$ является интегрирующим множителем для элементарного количества теплоты δQ, которое само по себе не является полным дифференциалом какой-нибудь функции от параметров системы.

Как указывалось ранее, чтобы результаты статистических расчетов совпадали с известными термодинамическими соотношениями, следует положить $\theta = kT$. Тогда

$$dS = \frac{\delta Q}{T}. \tag{10.3}$$

Эта формула служит определением энтропии в феноменологической термодинамике.

Поскольку функция S задается через ее изменение dS, термодинамическая энтропия определяется с точностью до постоянного слагаемого. При равновесном циклическом процессе выполняются соотношения

$$\oint dS = 0, \tag{10.4}$$

или

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0,$$

потому что приращение энтропии есть полный дифференциал.

10.2. Неравновесные процессы и закон возрастания энтропии

Определение энтропии (6.10), как и термодинамической вероятности (6.8), распространяется не только на равновесные, но и на неравновесные состояния.

Вероятность макроскопического состояния замкнутой системы согласно микроканоническому распределению равна числу микросостояний, с ним совместных:

$$W_T = \Omega.$$

Любую неравновесную систему можно разбить на малые квазинезависимые подсистемы, еще содержащие большое число микрочастиц. Допустим, что подсистемы будут находиться в равновесных состояниях. Такое разбиение возможно, если выполняется условие:

$$\tau << \Delta t << \tau_0,$$

где τ — время релаксации подсистемы, τ_0 — время релаксации всей системы, Δt — время рассмотрения системы в той или иной задаче.

Когда такое разбиение проведено и энтропия каждой подсистемы задана по (6.10) через термодинамическую вероятность, остается определить энтропию системы суммой

$$S = \sum_i S_i$$

и термодинамическую вероятность ее состояния произведением

$$W_T = \prod_i (W_T)_i.$$

Очевидно, что если

$$S_i = k \ln (W_T)_i$$

или

$$S_i = k \ln \Omega_i,$$

то

$$S = k \ln W_T = k \ln \Omega,$$

где W_T — термодинамическая вероятность состояния неравновесной системы. При этом

$$\Omega = \prod_i \Omega_i.$$

При изменении макросостояния новые значения получают числа Ω_i, а вместе с тем и Ω, и энтропия.

По статистическому определению энтропия имеет максимум в равновесном состоянии, а это значит, что в любом неравновесном состоянии энтропия меньше, чем в равновесном. Поскольку замкнутая система самопроизвольно, в силу теплового движения, приходит к равновесному состоянию, энтропия неравновесных систем увеличивается. Это утверждение называется законом возрастания энтропии. Смысл энтропии как параметра, характеризующего состояние, в том и состоит, что энтропия показывает «степень неравновесности» системы: отклонение от равновесия тем больше, чем меньше энтропия (по сравнению с ее значением в равновесном состоянии).

В статистической теории закон возрастания энтропии имеет наглядный статистический смысл: система за счет внутренних взаимодействий переходит в те состояния, которые имеют большую вероятность, т.е. реализуются большим числом микросостояний. Из равновесного состояния система не выходит, так как ему соответствует наибольшая термодинамическая вероятность. Закон роста энтропии является одним из постулатов статистической физики. Направленность процессов в замкнутых системах выражается соотношением

$$dS \geqslant 0 \qquad (10.5)$$

(знак неравенства относится к неравновесному процессу, а равенства — к равновесному). Экспериментально (10.5) подтверждается рядом известных явлений.

Так, например, с помощью этого закона нетрудно доказать положение о переходе теплоты только от более нагретых тел к менее нагретым, о котором говорилось в § 8.4. Для двух тел, приведенных в контакт и составляющих замкнутую систему, изменение энтропии при теплообмене равно:

$$dS = dS_1 + dS_2 > 0.$$

Но согласно (10.3)

$$dS_i = \frac{\delta Q_i}{T_i}.$$

Следовательно,

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} > 0.$$

Так как системы замкнуты, то $\delta Q_1 = -\delta Q_2$, откуда

$$\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) > 0.$$

Если $\delta Q_1 > 0$, то $T_1 < T_2$, т. е. получает теплоту то тело, температура которого ниже, а отдает то, температура которого выше.

10.3. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы

Рассмотрим адиабатический равновесный процесс, т. е. процесс, идущий без изменения энергии посредством теплопередачи:

$$\delta Q = 0.$$

Так как процесс равновесный, то к нему применимо определение изменения энтропии (10.3), для адиабатического процесса оно дает

$$dS = 0.$$

При неравновесном адиабатическом процессе сохраняется вывод о росте энтропии в системе

$$dS > 0.$$

Рассмотрим любые изменения состояния, т. е. будем изменять энергию системы не только путем совершения работы, но и за счет теплопередачи. Теперь в равновесном процессе энтропия изменяется согласно формуле (10.3):

$$dS = \frac{\delta Q}{T},$$

что же касается неравновесного процесса, то энтропия увеличивается еще и за счет внутренних причин. Поэтому

$$dS \geqslant \frac{\delta Q}{T}. \tag{10.6}$$

Полученное неравенство выражает в общем виде закон изменения энтропии для произвольных процессов, знак равенства относится к равновесным процессам, а неравенства — к неравновесным. Этот закон называется вторым началом термодинамики. Исторически он имел феноменологический характер, т. е. был выдвинут как обобщение опыта без выяснения статистического механизма процессов. Запишем его формулировку:

существует однозначная функция состояния системы, которая называется энтропией; изменение этой величины определяется формулой (10.6).

Из (10.6) следует, что в конечном равновесном процессе

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T},$$

а в неравновесном процессе

$$\Delta S_{12} > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}.$$

Очевидно, что указанные соотношения позволяют найти лишь изменение энтропии. Поэтому в термодинамике энтропия всегда задается с точностью до произвольной постоянной, зависящей от выбора начального состояния

$$S_2 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} + S_1.$$

Поскольку энтропия есть однозначная функция состояния, то ее изменение в круговом процессе равно нулю. Отсюда следует неравенство Клаузиуса

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leqslant 0, \tag{10.7}$$

справедливое для любого цикла.

Обсудим теперь вопрос об обратимости процессов. В силу закона возрастания энтропии все неравновесные процессы оказываются необратимыми, т. е. протекающими только в одном направлении — в сторону возрастания энтропии. (При этом энергия во всех процессах сохраняется.)

Рассмотрим переход к равновесному состоянию в замкнутой системе. Установление равновесия означает выравнивание свойств системы во всех возможных отношениях. Процессы осреднения всех характеристик, сглаживание неоднородностей совершаются самопроизвольно, без всякого внешнего воздействия. Поскольку при этом энтропия монотонно возрастает, постольку все указанные явления оказываются необратимыми. В природе никогда не наблюдается самопроизвольное установление конечного градиента температур или давления в изолированной системе и т. д., так как это означало бы уменьшение энтропии.

Следует правильно понимать термин «необратимый процесс». Если процесс необратим, то это не означает, что вообще невозможен процесс, обратный первоначальному. Если система перешла из состояния A в состояние B, то почти всегда, подбирая внешние воздействия, можно заставить ее совершить переход из B в A, и причем так, что она пройдет всю смену состояний прямого процесса AB в обратном порядке. Необратимость означает, что после совершения прямого и обратного процессов останутся какие-то изменения в окружающих телах. Действительно, суммарная энтропия системы и всех тел, с которыми она взаимодействовала в ходе процесса ABA, должна возрасти. И так как изучаемая система вернулась в исходное состояние A, из сказанного следует, что произошло увеличение энтропии других систем, участвовавших в процессе.

Все реальные процессы фактически необратимы. Но, в известном модельном приближении, считаются обратимыми механические и электромагнитные явления, если исключить трение, сопротивление движению вязких сред, потери энергии при неупругих деформациях, теплоту, выделяющуюся при прохождении тока, нагрев или охлаждение при поляризации или намагничивании вещества и т. д. Точно так же

в термодинамике считаются обратимыми равновесные процессы, так как их протекание в замкнутой системе не ведет к увеличению энтропии ($dS = 0$). В самом деле, в каждый момент времени состояние некоторого объекта и тел, с которыми он взаимодействует, описывается внешними параметрами и температурой. Эти величины определяют также работу и теплоту процесса. Пусть система перешла из состояния $M(\lambda, T)$ в состояние $N(\lambda + d\lambda, T + dT)$. При этом ею была совершена работа $\delta A = \Lambda(\lambda, T)\, d\lambda$ и получена теплота $\delta Q = C(\lambda, T)\, dT$. При переходе из N в M будет произведена работа

$$\delta A' = -\Lambda(\lambda + d\lambda,\ T + dT)\, d\lambda$$

и получена теплота

$$\delta Q' = -C(\lambda + d\lambda,\ T + dT)\, dT.$$

С точностью до членов второго порядка малости

$$\delta A = -\delta A';\ \delta Q = -\delta Q'.$$

Подобное рассуждение можно провести относительно всех тел, участвующих в процессе. Поэтому когда система перейдет из точки M в точку N и вернется обратно, не останется изменений в ее окружении.

Равновесный процесс в замкнутой системе представляет собой фактически последовательность статичных равновесных состояний. Поэтому он реально не осуществим. Однако возможны сколь угодно близкие к нему процессы, когда в системе создается ничтожно малое отклонение от равновесия. Здесь мы снова встречаемся с идеализацией действительно имеющих место явлений.

10.4. Следствия из второго начала термодинамики как его другие формулировки

Приведенная в § 10.3 формулировка второго начала является наиболее общей и строгой. Из нее следуют некоторые общие выводы и заключения, иногда рассматриваемые в качестве исходных выражений второго начала. Эмпирически установлено правило: *невозможно некоторое количество теплоты, взятое у какого-либо тела, полностью превратить в работу без всякой компенсации*. Под словом «компенсация» подразумевается изменение состояния других объектов, помимо отдающего теплоту и подвергающегося воздействию при совершении работы. Если бы это было не так, то мы пришли бы к противоречию со вторым началом термодинамики. Рассмотрим, например, систему, в которой нагретое тело охлаждается, причем его внутренняя энергия переходит в работу, совершенную над другими телами (адиабатически изолированными). Энтропия в этой замкнутой системе, согласно (10.3), уменьшается, что невозможно.

Оказывается, можно превратить лишь часть теплоты в работу, передавая другую ее часть каким-то третьим телам. Следствие из этого: всякая периодически действующая тепловая машина имеет три части: нагреватель, рабочее тело и холодильник. Теплота, взятая у нагревателя, передается рабочему устройству, в котором совершается круговой процесс. При совершении цикла всегда имеют место процессы, в результате которых теплота отдается внешним телам. Машина будет рабо-

тать, если $T_{нагр} \geqslant T_{раб} \geqslant T_{хол}$, т. е. пока имеется разность температур между нагревателем и холодильником. Если целью действия тепловой машины является получение работы за счет теплоты, забираемой у нагревателя, то теплота, отданная холодильнику, потеряна бесполезно. Это и есть компенсация для данного случая. Из сказанного становится ясным, что *невозможен вечный двигатель второго рода, т. е. периодически действующая машина, которая позволяла бы получать работу только за счет охлаждения какого-либо тела.*

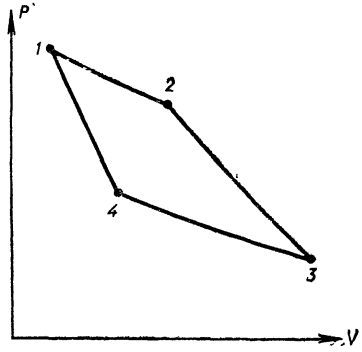

Рис. 11

Это положение может быть использовано в качестве формулировки второго начала наряду с другим следствием закона неубывания энтропии, рассмотренным в § 10.2: теплота сама собой переходит только от более нагретых тел к менее нагретым.

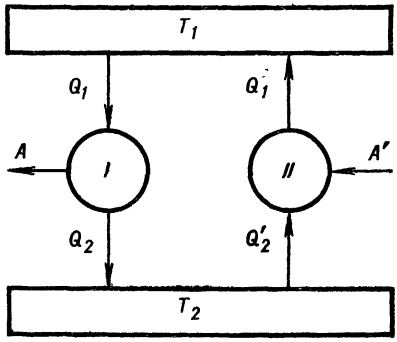

Рис. 12

Рассмотрим цикл Карно, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (рис. 11). В адиабатическом процессе система не получает и не отдает теплоту. Обозначим через Q_1 теплоту, полученную системой при изотермическом процессе *1—2*, а через Q_2 — теплоту, отданную ею при изотермическом процессе *3—4*. (Заметим, что $Q_1 \geqslant 0$ и $Q_2 \geqslant 0$.) Тогда из неравенства Клаузиуса получаем:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0. \tag{10.8}$$

По определению КПД тепловой машины, работающей по произвольному циклу, равен

$$\eta = \frac{A}{Q}, \tag{10.9}$$

где A — работа цикла, а Q — полученная теплота. Для машины Карно

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Из выражений (10.8) и (10.9) следует теорема Карно:

$$\eta \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \text{или} \quad \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \tag{10.10}$$

Она может быть выражена словесно в виде двух положений: *КПД*

всех равновесных машин Карно одинаков и зависит только от температуры нагревателя и холодильника; КПД неравновесной машины Карно всегда меньше КПД равновесной машины Карно, работающей в том же интервале температур.

Теорема Карно, в свою очередь, может рассматриваться в качестве исходного положения термодинамики. Исторически Клаузиус пришел к установлению понятия энтропии и второму началу термодинамики на основе рассмотренных выше двух положений о переходе теплоты в работу и направлении теплопередачи. Для полноты картины рассмотрим этот подход.

Для доказательства первой части теоремы Карно возьмем систему из двух обратимых машин Карно с общим нагревателем и холодильником (рис. 12). Пусть машина *I* совершает цикл в прямом направлении, *II* — в обратном. Машина *II* теперь работает как холодильное устройство, забирая теплоту у холодильника и отдавая нагревателю. Подберем режим так, чтобы за цикл нагреватель отдавал на работу машины *I* теплоту Q_1 и столько же от машины *II* получал. В результате однократного действия обеих машин состояние нагревателя не изменится, холодильник отдаст теплоту $(Q_2' - Q_2)$, будет совершена работа $(A - A')$ над внешними телами. Если $(Q_2' - Q_2) > 0$, то $(A - A') > 0$, так как $A - A' = (Q_1 - Q_2') - (Q_1 - Q_2') = Q_2' - Q_2$. Следовательно, имеет место некомпенсированный переход теплоты в работу. Допустим, что $(Q_2' - Q_2) < 0$. Тогда $(A - A') < 0$. Если при этом машина *II* совершит цикл в прямом направлении, а машина *I* — в обратном, мы снова получим полное превращение теплоты в работу. Поэтому единственно правильно $Q_2' = Q_2$ и $A = A'$. Однако тогда КПД обеих машин одинаков ($\eta_1 = \eta_2$).

Пусть теперь первая машина Карно необратима, а вторая — по-прежнему обратима. Покажем, что $\eta_1 \leqslant \eta_2$. Пусть машина *I* действует по прямому циклу, а машина *II* — по обратному. Опять-таки, если $(Q_2' - Q_2) > 0$, то $(A - A') > 0$, и будет нарушено второе начало термодинамики. Поэтому возможно лишь $(Q_2' - Q_2) \leqslant 0$ и, соответственно, $A' \geqslant A$. Отсюда $\eta_1 \leqslant \eta_2$. Элементарный расчет обратимого цикла Карно с идеальным газом в качестве рабочего вещества дает КПД $\eta = \dfrac{T_1 - T_2}{T_1}$. Снова приходим к теореме Карно (10.10).

Количество теплоты Q_1 и Q_2 в формуле (10.8) можно рассматривать как алгебраические величины. (Тогда они могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.) По отношению к рабочему телу $Q_1 > 0$ и $Q_2 < 0$. Тогда теорема Карно может быть записана так:

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leqslant \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

или, после простых преобразований, в виде неравенства

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leqslant 0.$$

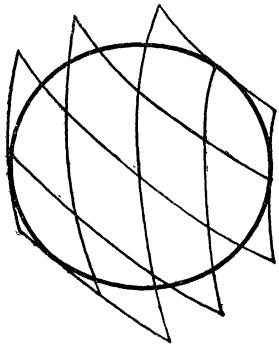

Рис. 13

Из рисунка 13 видно, что произвольный круговой процесс можно приближенно заменить совокупностью циклов Карно, для которой справедливо

$$\sum_i \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}\right)_i \leqslant 0 \qquad (10.11)$$

Слагаемые, относящиеся к внутренним участкам изотерм, взаимно компенсируют друг дру-

га, так как каждый из участков проходится один раз в прямом, а другой раз в обратном направлении. При дроблении на бесконечно малые циклы Карно сумма (10 .11) в пределе перейдет в интеграл Клаузиуса (10.4).

Для обратимого цикла (см. рис. 10)

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{(a)1}^{2} \frac{\delta Q}{T} + \int\limits_{(b)2}^{1} \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Отсюда

$$\int\limits_{(a)1}^{2} \frac{\delta Q}{T} = \int\limits_{(b)2}^{1} \frac{\delta Q}{T},$$

т. е. интеграл не зависит от пути интегрирования. Поэтому подинтегральное выражение есть полный дифференциал некоторой функции, которую Клаузиус назвал энтропией. В общем случае из (10.11) следует (10.7).

10.5. Основное термодинамическое равенство-неравенство. Максимальная работа процессов

Используя формулу первого начала термодинамики (9.6) и формулу для изменения энтропии системы (10.3), получим:

$$dU = TdS - \delta A. \tag{10.12}$$

Это соотношение называют основным термодинамическим равенством. Оно применимо к равновесным процессам, ибо только для них справедливо (10.3). Для неравновесных процессов изменение энтропии выражается неравенством (10.6) и основное термодинамическое равенство обобщается:

$$dU \leqslant TdS - \delta A. \tag{10.13}$$

Равенство относится к равновесным процессам, а неравенство — к неравновесным.

Основное термодинамическое равенство-неравенство является объединением первого и второго начал термодинамики. Оно представляет собой важнейшее соотношение этой науки, лежащее в основе всех ее приложений.

Из (10.13) следует неравенство

$$\delta A \leqslant TdS - dU,$$

т. е. работа, совершаемая системой в обратимом процессе, больше работы, совершаемой при необратимом процессе (если начальные и конечные состояния совпадают), или работа произвольного процесса при равных условиях будет меньше или равна работе при равновесном процессе. Это положение часто называют принципом максимальной работы. Из теоремы Карно следует, что оно справедливо и при круговых процессах.

Рассмотрим практически важный случай непериодической машины, находящейся в тепловом и механическом контакте с термостатом. Пусть система находится в некоторой среде, которая играет роль термостата. Между средой и системой имеет

место обмен теплотой и работой. Комплекс «среда + система» считается адиабатически изолированным и имеет постоянный объем. Кроме него имеется третье тело, над которым система совершает работу, но не передает ему теплоту. Размеры термостата предполагаются настолько большими, что при любых изменениях состояния системы в нем сохраняются постоянными давление P_0 и температура T_0.

Пусть исследуемая система совершила переход из начального состояния в конечное, совершив работу δA. Эта работа равна убыли энергии комплекса:

$$\delta A = -dE'.$$

Изменение энергии комплекса складывается из изменения энергии системы dE и среды dE_0:

$$\delta A = -dE - dE_0. \qquad (10.14)$$

Допустим, что при совершении процесса среда находилась в равновесии. Тогда по основному термодинамическому равенству

$$dE_0 = T_0 dS_0 - P_0 dV_0.$$

При постоянном объеме комплекса

$$dV_0 = -dV,$$

где dV — изменение объема системы. Кроме того, учитывая теплоизолированность комплекса и аддитивность энтропии, можно записать:

$$dS' \geqslant 0,$$

$$dS' = dS_0 + dS, \qquad (10.15)$$

где dS' — изменение энтропии всего комплекса системы, dS_0 — термостата, dS — системы.

С помощью (10.15) из (10.14) получаем:

$$\delta A \leqslant -dE - P_0 dV - T_0 dS.$$

Наибольшая работа получается опять-таки при равновесном процессе в системе:

$$\delta A_{\max} = -dR, \qquad (10.16)$$

где

$$R = E + P_0 V - T_0 S.$$

Таким образом, максимальная полезная работа определяется убылью функции, в которую входят как величины, относящиеся к системе (E, V, S), так и параметры среды (p_0, T_0).

10.6. Абсолютная шкала температур

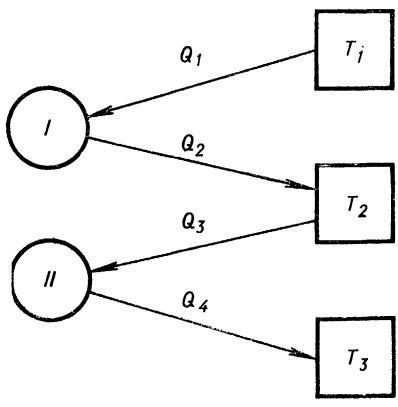

Рис. 14

Второе начало термодинамики позволяет построить абсолютную шкалу температур. Рассмотрим цепочку из двух последовательно соединенных обратимых машин Карно. Холодильник первой из них служит нагревателем второй (рис. 14). Пусть Q_1 — количество теплоты, которое машина I забирает у нагревателя за один цикл, Q_2 — количество теплоты, которое она отдает холодильнику, Q_3 и Q_4 — аналогичные величины для машины II. Температуры тел, служащих нагревателями и холодильниками, равны T_1, T_2, и T_3 соответственно.

Согласно (10.8)

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0; \quad \frac{Q_3}{T_2} - \frac{Q_4}{T_3} = 0.$$

Отсюда

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}; \quad \frac{Q_3}{Q_4} = \frac{T_2}{T_3}.$$

Тем самым открывается возможность определения температур через величины, значения которых не зависят от способа измерения, как это имело место при использовании термометров (см. § 8.3), т. е. абсолютным образом.

Если используемые машины Карно подобрать так, чтобы

$$Q_2 = Q_3; \quad Q_1 - Q_2 = Q_3 - Q_4,$$

то получим:

$$T_1 - T_2 = T_2 - T_3.$$

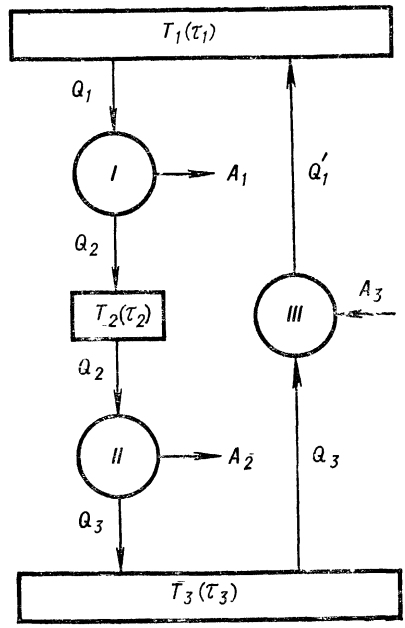

Рис. 15

Пусть температура тела *3* (холодильник машины *II*) равна 10°, тела *2* (нагреватель машины *II*, холодильник машины *I*) — 11°. Тогда температура тела *1* (нагреватель машины *I*) по избранной шкале температур будет равна 12°. Цепочку из тепловых машин Карно, нагревателей и холодильников можно продолжить в обе стороны как угодно далеко. Тем самым получаем систему тел с абсолютно заданными температурами. Опорные точки шкалы и размер шага, разумеется, можно сделать какими угодно.

Принципиальная возможность такого построения абсолютной шкалы температур не означает действительную необходимость создания ряда взаимосвязанных машин Карно. Можно показать, что абсолютная шкала температур будет совпадать с эмпирической температурной шкалой, для построения которой используется термометр с идеальным газом в качестве рабочего вещества.

Пусть τ — абсолютная температура тел, а T, как и прежде, — эмпирическая газовая температура. Покажем, что между этими величинами имеется однозначная функциональная связь. Из теоремы Карно следует, что разность $1 - \eta$ (где η — КПД обратимой машины Карно) зависит только от температуры нагревателя и холодильника. С одной стороны,

$$1 - \eta = \frac{T_1}{T_2},$$

а с другой — можно записать:

$$1 - \eta = g(\tau_1, \tau_2),$$

где $g(\tau_1, \tau_2)$ — неизвестная функция от абсолютной температуры нагревателя и холодильника.

Рассмотрим систему из трех машин Карно (рис. 15) На рисунке указаны значения температур нагревателей и холодильников, направления действия машин, значения получаемой и отдаваемой теплоты и совершаемой работы. Машины I и II действуют в прямом цикле, машина *III* — в обратном (холодильном) цикле.

Заметим, что если $(Q_1 - Q_1') > 0$, то совокупная работа A ($A = A_1 + A_2 - A_3$) тоже положительна. Действительно, $A = (Q_1 - Q_2) + (Q_2 - Q_3) - (Q_1' - Q_3) = Q_1 - Q_1'$. Таким образом, в этом случае получаем нарушение второго начала термодинамики. Если $(Q_1 - Q_1') < 0$, то, пустив все машины в направлениях, противоположных указанным на рисунке 13, снова придем к некомпенсированному переходу теплоты в работу. Единственно верно: $Q_1 = Q'$ и $A = 0$.

Но тогда справедливы соотношения

$$1 - \eta_1 = \frac{Q_2}{Q_1}; \quad 1 - \eta_2 = \frac{Q_3}{Q_2}; \quad 1 - \eta_3 = \frac{Q_3}{Q_1},$$

и, следовательно,

$$1 - \eta_3 = (1 - \eta_1)(1 - \eta_2).$$

Учитывая значение g, получаем уравнение

$$g(\tau_1, \tau_3) = g(\tau_1, \tau_2)\, g(\tau_2, \tau_3).$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$g(\tau', \tau'') = \frac{\varphi(\tau')}{\varphi(\tau'')},$$

где φ — некоторая однозначная функция от τ. Таким образом приходим к равенству

$$\frac{T''}{T'} = \frac{\varphi(\tau'')}{\varphi(\tau')},$$

или

$$T = a\varphi(\tau); \; a = \text{const},$$

устанавливающему однозначную связь температур. Будем использовать величину $a\varphi(\tau)$ в качестве абсолютной температуры вместо ранее введенного параметра τ. Тем самым будет достигнуто полное совпадение эмпирической газовой и абсолютной шкалы температур.

Второе начало термодинамики позволяет также дать определение абсолютного нуля температуры. Температурой $T = 0$ обладает холодильник обратимого цикла Карно с КПД $\eta = 1$. Действительно, в формуле (10.10) $\eta = 1$, если $T_2 = 0$. Абсолютная температура определена таким образом, что ее значения всегда положительны. С практической стороны шкала фиксирована тем, что температуре тройной точки чистой воды приписывается значение 273,16 К.

10.7. Особенности трактовки второго начала термодинамики

Исторически вопросы, связанные с энтропией и законом ее возрастания, возникли при анализе принципов действия тепловых машин и стремления повысить их КПД. Второе начало и ряд соотношений, полученных в предыдущих параграфах, исчерпывают эту проблему. В частности, максимальное значение КПД находится из формулы (10.10).

Неравноценность теплоты и работы как различных процессов изменения энергии системы подчеркивается в выводе о направленности перехода теплоты от нагретого тела к холодному и о неполном превращении теплоты в работу. Отсюда следует вывод об особом положении внутренней энергии тел: во-первых, нельзя всю энергию перевести в другие виды; во-вторых, в конечном счете все виды энергии переходят во внутреннюю, в известной мере обесцениваясь, так как замкнутая система стремится к равновесному состоянию (а для превращения внутренней энергии в другие виды необходимо неравновесное состояние).

Вся совокупность опытных, наблюдательных данных и результатов деятельности человека подтверждает правильность общих принципов термодинамики, так что в их справедливости не может быть какого-либо сомнения. На основе же вероятностных методов статистической физики оказалось возможным дать глубокое и полное объяснение второго начала и всего круга связанных с ним вопросов.

Для понимания этого закона существенное значение имеет статистическая трактовка состояния равновесия как наиболее вероятного при заданных внешних условиях. Вследствие внутреннего движения частиц в системе равновесное состояние не является неподвижным, застывшим, однозначно определенным, как предполагалось в термодинамике. Это лишь чаще других наблюдаемое состояние, в нем система проводит наибольшее время. Наблюдения обнаруживают частые малые отклонения от равновесия — флуктуации. Большие отклонения случаются крайне редко, хотя в принципе и возможны. Если отложить по одной оси время, а по другой — вероятность состояния или энтропию, то график изменения состояния будет иметь примерно такой вид, как это изображено на рисунке 16.

Статистически толкуется и переход от неравновесных состояний к равновесному. Важно, что он обязательно происходит в замкнутой системе и осуществляется самопроизвольно. Движение системы к равновесию — это переход от менее вероятных состояний к более вероятным, и при этом энтропия возрастает. Однако по статистической теории такой процесс не является жестко детерминированным, ему не соответствует цепочка последовательных состояний, с необходимостью возникающих одно после другого. После определенного состояния имеется некоторая вероятность возникновения в качестве следующего шага в развитии системы любого другого состояния. При этом процесс не обязательно идет все время в сторону равновесного состояния: он сопровождается малыми отступлениями от основного направления, кратковременными переходами из более вероятных состояний в менее вероятные. Таким образом, монотонное возрастание энтропии имеет место лишь в среднем, благодаря преобладающей тенденции в изменении состояний системы. (Следует подчеркнуть, что для макроскопических систем отступления от общего хода процесса настолько малы, что обычно ими можно пренебречь.)

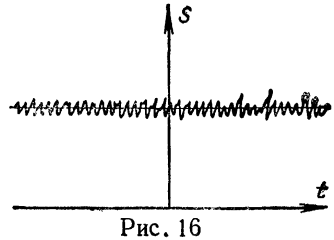

Рис. 16

Принципиальная возможность переходов системы в состояния с меньшей вероятностью снимает противоречие между механикой с ее обратимым во времени движением и термодинамикой с необратимыми процессами. При длительном наблюдении (в пределе — бесконечном) будут обнаружены самые маловероятные состояния. Например, газ соберется в одну половину сосуда. По идее М. Смолуховского, все зависит от размеров системы (числа частиц) и степени различия между равновесным состоянием системы и неравновесным. Пусть газ находился в начальный момент в левой половине сосуда. После этого открыли перегородку и он распространился по всему объему. В силу обратимости законов механики не исключена возможность, что движение частиц рано или поздно вернет систему в начальное состояние. Пусть среднее время между начальным моментом и моментом возвращения равно τ. Если срок наблюдения $t > \tau$, то процесс расширения газа будем считать обратимым, если $t < \tau$, то процесс необратим.

Время возврата τ зависит от числа частиц. Вероятность того, что газ займет половину сосуда, пропорциональна $1/2^N$. Время возврата должно быть обратно пропорционально этой величине; наблюдения и оценки показывают, что при $N \geqslant 10$ оно не мало. Допустим, что при $N = 10\,\tau = 10^3$ с. Тогда

$$\text{при } N = 100 \qquad \tau = 10^{30} \text{ с},$$
$$\text{при } N = 1000 \qquad \tau = 10^{300} \text{ с}.$$

Это значит, что если в системе 10 частиц, то процесс расширения для нее обратим. Но, если $N \geqslant 100$, практически за любые мыслимые сроки наблюдения нельзя ожидать возвращения газа к начальному состоянию, и для такой системы процесс расширения уже необратим. При взаимодействиях частиц любому разрешенному законами механики процессу можно указать разрешенный обратный процесс. Однако обратный процесс не реализуется в природе, если время возврата превышает срок существования системы.

Статистическая теория предсказывает существование флуктуаций, т. е. явлений, протекающих с уменьшением энтропии. В термодинамике такие процессы не рассматриваются. Может быть поставлена задача: использовать флуктуации для построения вечного двигателя или для получения некомпенсированного перехода теплоты в работу.

Представим себе, что объем, занимаемый газом, разделен перегородкой с малым отверстием посредине (рис. 17). Отверстие закрывает пружинящая пластинка, способная отгибаться только влево. Она настолько тонка, что способна согнуться под действием избыточного давления справа, возникающего в результате случайных флуктуаций[1].

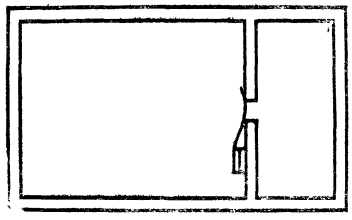

Рис. 17

[1] Пример взят из кн.: Самойлович А. Г. Термодинамика и статистическая физика. — М.: 1955.

Если такая система в начальный момент находилась в равновесии, то на первый взгляд в ней через некоторое время самопроизвольно повысится давление в левой части объема по сравнению с правой частью, так как какое-то количество газа пройдет через отверстие. Однако очень тонкая пластинка сама подвержена флуктуациям изгиба. По этой причине в известные моменты времени отверстие будет открываться и газ будет переходить слева направо. Поскольку флуктуации в газе происходят совершенно независимо от флуктуаций вещества запорного устройства, то среднее изменение давления окажется равным нулю. И в этом случае, и во всех других флуктуации нельзя использовать для систематического получения работы. Статистическая и феноменологическая термодинамика в этом вопросе не противоречат друг другу.

Статистическая физика позволяет определить область применимости законов термодинамики. Ее нижняя граница — системы с малым числом частиц и, соответственно, с малым числом степеней свободы. Для системы из двух-трех частиц нельзя указать равновесное состояние, все процессы будут обратимы. Такие системы следует изучать методами механики, а не статистики. Имеется и верхняя граница: объекты, которые рассматриваются в термодинамике, могут быть очень большими, но не бесконечно большими. В середине прошлого века необоснованное распространение законов термодинамики на всю Вселенную привело Клаузиуса к идее о «тепловой смерти»: если в настоящее время Вселенная не находится в равновесии, то через какой-то, пусть очень большой, интервал лет она придет к равновесию. Все неоднородности плотности вещества, химического состава, разности температур исчезнут, настанет полный покой и уже навсегда.

С философской точки зрения гипотеза «тепловой смерти Вселенной» неприемлема, так как из нее следует если не количественное, то качественное уничтожение материи: потеря ее способности к самодвижению. Поэтому и философы-материалисты, и материалисты-физики, в первую очередь Больцман, подвергли критике это утверждение. В настоящее время выяснено, что нет физических оснований для прямого перенесения законов термодинамики и статистической физики на изменяющуюся со временем Вселенную. Уже учет гравитационных явлений в рамках общей теории относительности показывает, что энтропия систем космического масштаба не может стремиться к максимуму и в них не может установиться равновесие в том смысле, как его понимают статистическая физика и термодинамика ограниченных тел. В отличие от классической термодинамики, термодинамика в общей теории относительности приводит к необратимым процессам во Вселенной без достижения максимального значения энтропии: энтропия не имеет предела роста, так как не имеет предела энергия вещества и излучения, пополняющаяся за счет энергии гравитационного поля.

При исследовании поведения вещества в рамках релятивистской термодинамики нельзя включать гравитационное поле в состав системы. Поэтому Вселенная не является замкнутым объектом, а это значит, что к ней в целом нельзя применить второе начало. Наблю-

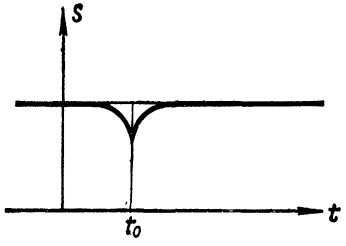

Рис. 18

дательные данные показывают, что, чем дальше проникает наш взор, тем более неравновесным оказывается состояние материи.

Полное выяснение законов эволюции Вселенной — дело будущего. Тогда, вероятно, и будет дано исчерпывающее опровержение гипотезы о «тепловой смерти мира». Имеющий сейчас место процесс расширения Вселенной по современным представлениям не стационарен и, возможно, обратим: расширение может смениться сжатием.

Со вторым началом часто связывают представление о направленности времени. Следует обратить внимание, что асимметрия по отношению к прошлому и будущему закона возрастания энтропии для каждой конкретной системы в известной степени связана с отсутствием симметрии в самой постановке задачи. Начальное состояние неравновесно, но откуда оно взялось? Если оно было приготовлено искусственно, то в прошлом система подвергалась воздействию извне, а в будущем — предоставлена самой себе. Если же предположить, что начальное неравновесное состояние возникло самопроизвольно в результате флуктуаций, то тогда можно рассуждать следующим образом. Флуктуация есть отклонение от равновесия, и, следовательно, до настоящего момента, когда равновесие нарушено, система была в равновесии. Соответствующий график изменения энтропии условно изображен на рисунке 18. Очевидно, что в целом изменение энтропии не обнаруживает асимметрии по отношению к прошлому и будущему. Поэтому нет простой связи между «стрелой времени» и возрастанием энтропии в ограниченных системах.

В заключение следует отметить, что сама природа статистической закономерности трактуется иногда не однозначно. Одна точка зрения состоит в том, что физическая статистика есть способ преодоления нашего незнания подробностей в системе (множество уравнений, начальных условий и т. д.). Другая же предполагает принципиальную неопределенность параметров составляющих систему микрочастиц — принципиальную случайность их значений, обусловленную взаимодействием. И хотя эти подходы не отражаются на конкретном содержании теории, в методологическом плане они различны. Причем вторая точка зрения согласуется с квантовой теорией.

§ 11. ТРЕТЬЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

11.1. Формулировка и статистическое обоснование третьего начала термодинамики

Основную роль в термодинамике играют первое и второе начала. Третье начало, к изучению которого приступаем в этом параграфе, имеет меньшее значение. Однако без него термодинамика не полна и невозможен ряд ее приложений. Третье начало связано с квантовыми

особенностями термодинамических систем, а именно с дискретностью спектра их энергии и наличием основного состояния с наименьшей энергией для системы.

Воспользуемся каноническим распределением (7.16). Вероятность обнаружения системы в состоянии с энергией ε_i:

$$W(\varepsilon_i) \sim \Omega(\varepsilon_i)\, e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

Очевидно, что при $T \to 0$ $W(\varepsilon_i) \to 0$ при всех ε_i, кроме $\varepsilon_i = 0$. Это означает, что состояние с предельно низкой температурой $T = 0$ есть состояние с наименьшей энергией, т. е. основное энергетическое состояние системы (от этого уровня ведется отсчет энергии).

Статистический вес состояния $\Omega(\varepsilon)$ убывает с уменьшением энергии. Для замкнутой системы, находящейся в основном квантовом состоянии, энтропия минимальна:

$$\lim_{T \to 0} S = k \ln \Omega(\varepsilon_{\min}).$$

Для многих систем основное состояние не вырождено, и $S(0) = 0$.

Указанные соображения являются статистическим обоснованием третьего исходного положения феноменологической термодинамики. Запишем формулировку этого принципа: *энтропия всякой равновесной системы при температуре, стремящейся к абсолютному нулю, приближается как к пределу к некоторому постоянному значению, одному и тому же для всех систем и не зависящему от способа охлаждения.* (Это предельное значение можно положить равным нулю. Поэтому говорят, что энтропия любой системы стремится к нулю при $T \to 0$.)

Согласно третьему началу термодинамики при любом равновесном процессе охлаждения

$$\lim_{T \to 0} S(T) = \lim_{T \to 0} \int_0^T \frac{\delta Q}{T} = \lim_{T \to 0} \int_0^T \frac{C(T)\, dT}{T} = S(0).$$

Чтобы интеграл не расходился, необходимо равенство нулю предела:

$$\lim_{T \to 0} C(T) = 0.$$

Зависимость теплоемкости от температуры для твердых тел может быть прослежена экспериментально вплоть до температур, весьма близких к абсолютному нулю. Было обнаружено, что при низких температурах $C(T) \sim T^3$. Этот результат и другие опытные данные представляют собой экспериментальное обоснование третьего начала термодинамики.

11.2. Недостижимость абсолютного нуля температуры

Эквивалентной формулировкой третьего начала является положение о недостижимости абсолютного нуля температуры.

Охлаждение любого тела производится либо путем теплообмена, либо за счет совершения положительной работы. Если охладить какую-то систему до температуры, более низкой, чем те, которые имеют

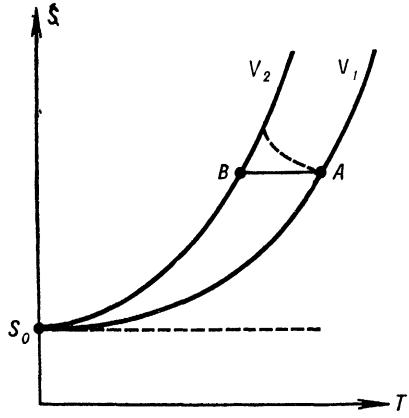

Рис. 19

все окружающие тела, то дальнейшее понижение температуры возможно только за счет работы. Наиболее эффективное остывание будет при равновесном адиабатическом процессе. Обсудим в качестве примера адиабатическое расширение.

На рисунке 19 представлены две кривые $S(T)$ (при температурах, близких к абсолютному нулю). Для удобства положено $S(0) = S_0$. Кривые соответствуют двум разным объемам системы V_1 и V_2. Это две изохоры, заданные в переменных S и T. При $T = 0$ они должны сливаться в точке ($T = 0$; $S = S_0$). Поскольку при $T \neq 0$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\frac{\delta Q_V}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{C_V dT}{\partial T} = \frac{C_V}{T} > 0,$$

изохорические кривые идут монотонно вверх.[1]

Переход AB совершается при постоянной энтропии. Он соответствует обратимому адиабатическому расширению. При таком увеличении объема система совершает работу за счет внутренней энергии $\delta A = -\delta U$ и поэтому ее температура может только понижаться. При любом другом процессе расширения система будет получать теплоту и ее энтропия будет возрастать (см. пунктир на рис. 19).

Как легко видеть, никакая прямая, параллельная оси абсцисс и проходящая через точку ($T = 0$; $S = S_0$), не пересекает изохору $V = V_1$ еще в какой-нибудь точке. Отсюда следует невозможность достичь абсолютного нуля обратимым адиабатическим переходом, а следовательно, и любым другим способом. (Состояния, сколь угодно близкие к абсолютному нулю, в принципе могут быть получены.) Если работа связана не с изменением объема, а любых других внешних параметров, то справедливость вывода о недостижимости нулевой абсолютной температуры доказывается аналогичными рассуждениями.

11.3. Следствия из третьего начала термодинамики

Из третьего начала следует невозможность построения тепловой машины Карно, КПД которой $\eta = 1$. Заметим, что из равенства

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

вытекает, что при $T_2 \to 0$ и $Q_2 \to 0$. Поэтому при $\eta = 1$ вся теплота превращается в работу. Но абсолютный нуль недостижим, отсюда

[1] Положительность теплоемкости C_V будет доказана в § 28.1.

получаем невозможность построения вечного двигателя с КПД, равным единице (третьего рода).

Поскольку при любом равновесном процессе приближения к абсолютному нулю получается в пределе одна и та же постоянная S_0, постольку следует вывод: энтропия систем по мере приближения к абсолютному нулю перестает зависеть от всех параметров, кроме температуры. Как отражение этого факта две кривые на рисунке 19 при малых T сливаются в одну. Математически сделанное утверждение выражается формулой

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial a}\right)_T = 0,$$

где a — любая характеристика системы.

Как следствие отсюда получаем определенные сведения о поведении ряда величин при очень низких температурах (см. задачу 3.13). В сущности, в этом и заключается основное физическое значение третьего начала.

В заключение следует заметить, что вывод о стремлении энтропии к нулю справедлив для равновесных процессов. Для тел в неравновесном состоянии энтропия отлична от нуля и при самых низких температурах. Однако недостижимость абсолютного нуля остается в силе и для этого случая. Последовательная статистическая теория поведения макроскопических систем при $T \to 0$ встречает некоторые трудности, связанные с тем, что при низких температурах число эффективных степеней свободы становится малым, а поэтому возможны большие флуктуации. Преодоление этих затруднений связывается с дальнейшим развитием квантовой теории твердых и жидких тел.

Задачи к главе III

3.1. Процесс, в котором постоянна теплоемкость, называется политропическим. Найти уравнение политропы в переменных P и V для идеального газа.

Указание. Воспользоваться первым началом термодинамики и уравнением Клапейрона.

Ответ. $PV^n = \text{const}$, где $n = \dfrac{C_P - C}{C_V - C}$.

3.2. Найти работу политропического процесса.

Ответ. $A = \dfrac{m}{\mu}\dfrac{R}{1-n}\Delta T$.

3.3. Найти связь между изобарическим коэффициентом теплового расширения α_P, изотермическим коэффициентом сжимаемости β_T и термическим коэффициентом изменения давления при постоянном объеме K_V. По определению

$$\alpha_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P;\ \beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T;\ K_V = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

Решение.

В произвольном процессе

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

При изохорическом процессе $dV = 0$ и

$$0 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT_V + \left(\frac{dV}{\partial P}\right)_T dP_V .$$

Отсюда

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = -\frac{dP_V}{dT_V} = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

и

$$\alpha_P = \beta_T K_V P .$$

3.4. Найти связь теплоемкостей C_P и C_V для любой простой системы.

Р е ш е н и е.

По первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + PdV$$

или

$$CdT = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + PdV.$$

При изохорическом процессе имеем:

$$C_V dT_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_V .$$

Отсюда

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V .$$

При изобарическом процессе

$$C_P dT_P = \left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T dV_P + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT_P + PdV_P .$$

Отсюда

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{dV}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

3.5. Согласно механике скорость звука в однородной среде равна

$$C = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\rho}},$$

где ε — модуль упругости, ρ — плотность. Найти скорость звука в идеальном газе. Разрежения и сжатия газа при распространении звуковой волны считать происходящими адиабатически.

У к а з а н и е.

$$\varepsilon_{ад} = \frac{1}{\beta_{ад}}; \quad \beta_{ад} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{ад} .$$

О т в е т.

$$C = \sqrt{\frac{\gamma RT}{\mu}}; \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V} .$$

3.6. Найти элементарную работу поляризации диэлектрика, связанную с движением зарядов, создающих поле.

Р е ш е н и е.

Рассмотрим систему, состоящую из плоского конденсатора, у которого пространство между обкладками заполнено диэлектриком (рис. 20). Соединим обкладки проводником и дадим бесконечно малому заряду dq перейти с одной пластины на другую. При этом будет совершена работа по перемещению заряда:

$$\delta A = -\Delta\varphi dq,$$

причем

$$\Delta\varphi = El,$$

где E — напряженность поля, l — расстояние между обкладками. Пусть заряд конденсатора будет q, а площадь обкладок — S, тогда электрическая индукция равна

$$D = \sigma = \frac{q}{S}.$$

При изменении заряда изменяется и индукция:

$$dD = \frac{dq}{S}.$$

Отсюда

$$\delta A = -lSEdD.$$

Работа, отнесенная к единице объема диэлектрика, равна

$$\delta\tilde{A} = -EdD.$$

Обобщение формулы на произвольную неоднородную среду есть

$$\delta\tilde{A} = -\vec{E}d\vec{D}.$$

3.7. Вычислить энтропию идеального газа, исходя из формулы (10.3).

О т в е т.

$$S = \frac{m}{\mu}(C_V \ln T + R \ln V) + \text{const}.$$

3.8. Показать, что при смешивании двух равных масс горячей и холодной воды энтропия возрастает. Теплоемкость воды считать постоянной.

3.9. Записать основное термодинамическое равенство для системы «однородный диэлектрик в однородном электрическом поле».

3.10. На рисунке 21 изображена система, состоящая из двух объемов: V_1 и V_2, соединенных каналом, в котором размещена газовая турбина. В объемах находится одна и та же масса газа, но при разных температурах T_1 и T_2 соответственно. Весь

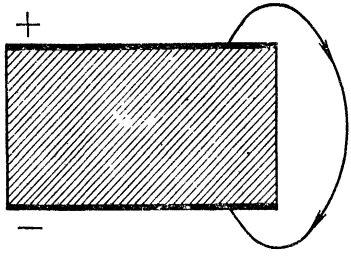

Рис. 20

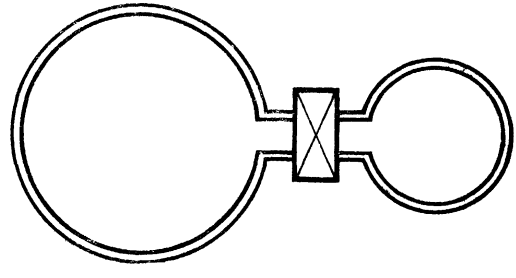

Рис. 21

комплекс адиабатически изолирован. Определить максимальную работу, которая может быть совершена после открытия канала. Газ считать идеальным.

Ответ.

$$A_{\max} = \nu C_V (T_1 + T_2 - 2T);\ T = \sqrt{T_1 T_2}\left[\frac{\sqrt{V_1 V_2}}{V_1 + V_2}\right]^{\gamma-1};\ \gamma = \frac{C_P}{C_V};$$

ν — число молей газа, первоначально находившееся в каждом сосуде.

3.11. Показать, что машина Карно имеет максимальный КПД из всех тепловых двигателей, работающих в данном интервале температур.

3.12. Выразить количество теплоты, полученное системой при нагревании, через числа заполнения состояний n_l, связать его с изменением энтропии.

Решение.

При постоянных внешних параметрах квантовые состояния подсистем остаются прежними, но число подсистем в каждом состоянии изменяется:

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i \delta n_i,$$

причем

$$\sum_i \delta n_i = 0.$$

Соответствующее изменение энтропии согласно данным задачи 2.10 равно

$$dS = -k \sum_i \ln n_i \delta n_i.$$

Подставляя сюда значения n_l найденные в задаче 2.11, получаем:

$$dS = k\beta \sum_i \varepsilon_i \delta n_i.$$

При $\beta = \dfrac{1}{kT}$ это соотношение переходит в известное равенство $\delta Q = TdS$.

3.13. Используя соотношения (12.8) и (12.12), выяснить поведение коэффициентов α_P и K_V при $T \to 0$ (см. также задачу 3.3).

Глава IV

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

§ 12. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

12.1. Уравнение состояния

После того как выяснена природа тепловых явлений и статистический характер основных понятий и законов термодинамики, можно, отвлекаясь от микроскопического механизма явлений, изучать их феноменологически, т. е. на основе введенных термодинамических величин (см. § 8.1) и трех начал термодинамики (§ 9, 10, 11). В этом суть метода термодинамики как особой науки.

Не все макроскопические параметры системы независимы. Говорят, что f есть число степеней свободы макроскопической системы, если она описывается f независимыми параметрами. Среди разнообразных связей между характеристиками системы важное место занимают уравнения состояния. Так называется любая зависимость равновесного внутреннего параметра от внешних параметров и температуры. Различают термические уравнения состояния, если задана обобщенная сила Λ как функция от λ и T, и калорическое уравнение состояния, если внутренним параметром является энергия.

Термодинамика сама по себе не позволяет установить явный вид этих соотношений. Они находятся опытным путем либо выводятся методами статистической физики. Так, для наиболее изученной системы — идеального газа — и экспериментально, и теоретически обнаружено, что

$$P = \frac{kNT}{V}; \quad U = C_V T, \tag{12.1}$$

где k и C_V — константы.

Методами термодинамики можно сделать ряд общих выводов о свойствах любых систем и связях между их термодинамическими характеристиками. Некоторые соотношения такого рода даны далее (см., например, тождества типа (12.8) или (12. 12)). Знание уравнений состояния для конкретных систем превращает подобные соотношения в частные законы, описывающие определенные тела, процессы и явления.

12.2. Термодинамические потенциалы или характеристические функции

Благодаря наличию уравнений состояния открывается возможность выбрать в качестве независимых переменных f любых параметров системы. При определенном выборе независимых переменных всегда существуют функции состояния системы, которые оказываются удобными для изучения тех или иных процессов. Такие термодинамические функции называются термодинамическими потенциалами или характеристическими функциями, если они удовлетворяют следующим требованиям:

— это должна быть аддитивная и однозначная функция состояния системы;

— при определенном выборе независимых переменных ее производные имеют простой и ясный физический смысл;

— убыль термодинамического потенциала в некоторых условиях определяет работу системы;

— при некоторых условиях термодинамическая функция имеет экстремум в состоянии равновесия.

Чаще других употребляются на практике пять характеристических функций: это уже рассмотренные ранее внутренняя энергия U и энтропия S, тепловая функция или энтальпия

$$H = U + PV, \tag{12.2}$$

свободная энергия

$$F = U - ST \tag{12.3}$$

и термодинамический потенциал Гиббса

$$G = U - ST + PV. \tag{12.4}$$

Однозначность и аддитивность энтальпии, свободной энергии и потенциала Гиббса следуют из однозначности и аддитивности энергии и энтропии системы. Рассмотрим подробнее свойства функций (12.3) и (12.4) для системы с тремя степенями свободы, которая имеет два внешних параметра: объем V и некоторую величину λ (это может быть, например, площадь поверхности или электрическая индукция и т. д.).

12.3. Свободная энергия

Свободная энергия будет характеристической функцией, если в качестве независимых переменных взять T, V и λ. Запишем двумя способами полный дифференциал $F(T, V, \lambda)$. С одной стороны,

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda} dV + \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,V} d\lambda, \tag{12.5}$$

а с другой стороны, если исходить из определения этой функции и основного термодинамического равенства (10.12), то

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

и

$$dF = -SdT - PdV - \Lambda d\lambda. \qquad (12.6)$$

Из сравнения формул (12.5) и (12.6) следует:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda}; \; P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\lambda}; \; \Lambda = -\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{T,\,V}. \qquad (12.7)$$

Вычислим вторые производные:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\lambda} = -\frac{C_{V,\lambda}}{T},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,\lambda}.$$

Вторая производная по объему определяет изотермическую сжимаемость системы

$$\beta_{T,\lambda} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,\lambda}.$$

Смешанная производная второго порядка вычисляется двумя способами:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda},$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda}.$$

Поскольку результат не должен зависеть от порядка дифференцирования, имеет место тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\lambda} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,\lambda}. \qquad (12.8)$$

Очевидно, что подобные тождества отражают некоторые закономерности, присущие любым системам, а потому они важны для приложений термодинамики.

При изотермическом процессе $dT = 0$ и

$$dF = -PdV - \Lambda\, d\lambda = -\delta A,$$

т. е. убыль свободной энергии равна работе. При изотермо-изохорических процессах, когда $dT = 0$, $dV = 0$,

$$dF = -\delta A_{(\lambda)} \qquad (12.9)$$

и убыль свободной энергии равна работе немеханических сил, сопряженных параметру λ.

Для необратимых процессов

$$dU \leqslant TdS - PdV - \Lambda d\lambda$$

и

$$dF \leqslant -SdT - PdV - \Lambda d\lambda.$$

Если в произвольном процессе начальное и конечное состояния равно-

весны, то в этих состояниях свободная энергия имеет определенное значение. Разность конечного и начального значений равна

$$F_2 - F_1 = -A_{\text{обр}},$$

где $A_{\text{обр}}$ — работа обратимого изотермического перехода. Для произвольного изотермического процесса $F_2 - F_1 \leqslant -A$. Это означает, что убыль свободной энергии определяет максимальную изотермическую работу системы.

Если в системе поддерживать постоянными температуру, объем и другие внешние параметры λ, то $dF \leqslant 0$. Следовательно, в таких условиях свободная энергия либо постоянна, либо убывает. В конечном итоге система приходит к особому виду равновесия, в котором свободная энергия минимальна. Все сказанное обусловливает широкое применение этой характеристической функции для изучения химических реакций в жидкой среде, электрохимических явлений, фазовых превращений и в других случаях. Как только свободная энергия системы достигнет экстремального значения, наблюдаемая реакция или процесс перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое приостанавливается. Математическое исследование этих вопросов позволяет найти практически важные закономерности, например равновесное отношение масс реагирующих веществ и т. д.

12.4. Термодинамический потенциал Гиббса и другие термодинамические функции

Для изучения процессов, описываемых независимыми переменными T, P и λ, применим термодинамический потенциал Гиббса. Полный дифференциал этой функции, определяемой соотношением (12.4), равен

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P} d\lambda$$

или

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV - VdP.$$

На основании первого и второго начал термодинамики

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda.$$

Следовательно,

$$dG = -SdT + VdP - \Lambda d\lambda.$$

Отсюда

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda}; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,\lambda}; \quad \Lambda = -\left(\frac{\partial G}{\partial \lambda}\right)_{T,P}. \tag{12.10}$$

При вычислении вторых производных получаем формулы

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -\frac{C_{P,\lambda}}{T}; \quad \beta_{T,\lambda} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \tag{12.11}$$

и тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,\lambda} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,\lambda}. \qquad (12.12)$$

При обратимом изотермо-изобарическом процессе

$$dG = -\Lambda d\lambda = \delta A_{\text{немех}}.$$

Для необратимого процесса справедливо неравенство

$$dG \leqslant -SdT + VdP - \Lambda d\lambda.$$

Если значения T, P и λ фиксированы, то $dG \leqslant 0$. В этих условиях потенциал Гиббса в равновесном состоянии имеет минимум.

Внутренняя энергия является характеристической функцией в переменных S, V и λ, а энтропия — в переменных U, V и λ.

$$dU = TdS - PdV - \Lambda d\lambda,$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{\Lambda}{T}d\lambda. \qquad (12.13)$$

Для энтальпии (12.2) характеристическими или, как еще говорят, естественными переменными будут S, P и λ.

$$dH = TdS + VdP - \Lambda d\lambda. \qquad (12.14)$$

Отметим, что при постоянных P и λ изменение энтальпии равно полученной системой теплоте:

$$dH = TdS = \delta Q_{P,\lambda} = C_{P,\lambda}dT. \qquad (12.15)$$

Чтобы запомнить, какие переменные являются естественными для термодинамических функций простой (P, V, T)-системы и чему равны производные от функций по этим переменным, профессор Л. В. Радушкевич предложил следующий мнемонический прием: стороны квадрата на рисунке 22 соответствуют термодинамическим функциям F, G, H и U, вершины указывают характеристические переменные для функции. Для нахождения производной нужно пойти по диагонали квадрата от переменной, по которой производится дифференцирование, к противоположной вершине. При этом движение по стрелке дает положительное значение найденного параметра, движение против стрелки — отрицательное.

12.5*. Нахождение одних термодинамических функций через другие и особенности применения функций

Термодинамические функции U, S, H, F и G связаны друг с другом и знание одних позволяет найти другие. С этой целью на практике часто используются уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\lambda};$$

$$H = G + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,\lambda}, \qquad (12.16)$$

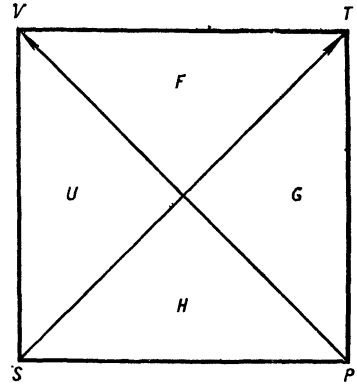

Рис. 22

которые следуют из соотношений (12.2), (12.4), (12.7), (12.10).

Термодинамика не позволяет найти явный вид функций. Для газов они вычисляются обычно методами статистической физики, что обсуждается дальше, для жидких и твердых тел — определяются экспериментально через изменения теплоемкости, исследования теплового расширения и т. д. Предположим, что для простой (P, V, T)-системы известны в некотором интервале давлений и температур следующие опытные данные:

$$C_P = C_P(P, T);\quad \alpha_P = \alpha_P(P, T);\quad V = V(P, T),$$

где α_P — коэффициент теплового расширения (см. задачу 3.3). Решая затем уравнения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T};\quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P;\quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\alpha_P V$$

[см. (12.11), (12.12), (12.15)], находим энтропию и энтальпию системы, а через них и все другие величины.

Даже не зная термодинамических потенциалов в явном виде, можно сделать ряд заключений о физических явлениях, опираясь на тождества типа (12.8) и (12.12) и подобные им соотношения.

Приведем пример. Если учитывать особые свойства поверхности жидкости, то ее состояние следует задавать объемом V, температурой T и площадью поверхности Σ. Как показывает опыт, увеличение поверхности связано с охлаждением. Тепловой эффект характеризуется величиной r — количеством теплоты, идущей на образование единицы поверхности при постоянных температуре и объеме. С другой стороны, явление описывается коэффициентом поверхностного натяжения, который определяется как сила поверхностного натяжения, приходящаяся на единицу длины контура поверхностной пленки. Отсюда следует, что при изменении поверхности на $d\Sigma$ производится работа

$$\delta A = -\sigma d\Sigma$$

(знак «—» связан с тем обстоятельством, что положительная работа производится при сокращении поверхности).

Воспользуемся свободной энергией $F = F(T, V, \Sigma)$. Как следует из формулы (12.6) при $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$,

$$dF = -\delta A = \sigma d\Sigma. \tag{12.17}$$

Таким образом, σ есть мера свободной энергии, приходящейся на единицу поверхности.

Из формулы (12.6) для дифференциала свободной энергии

$$dF = -SdT - PdV + \sigma d\Sigma \tag{12.18}$$

получаем:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\Sigma};\quad \sigma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Sigma}\right)_{T,V}.$$

Расчет смешанной производной второго порядка по T и Σ дает тождество

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T,\ V} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\ \Sigma}.$$

Если учесть, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \Sigma}\right)_{T,\ V} = \frac{1}{T}\,\frac{\delta Q_{T,\ V}}{\partial \Sigma} = \frac{r d\Sigma}{T \partial \Sigma} = \frac{r}{T},$$

то приходим к уравнению, связывающему две характеристики одного и того же явления:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{V,\ \Sigma} = -\frac{r}{T}.$$

Так как $r \geqslant 0$, то σ убывает с ростом температуры.

Еще несколько примеров на применение термодинамических функций даны в задачах к данной главе.

§ 13. ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

13.1. Химический потенциал. Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц

До сих пор нами рассматривались системы, имеющие постоянное число частиц. Изучение химических реакций, фазовых превращений и многих других явлений связано с применением термодинамики к объектам с переменным числом частиц. Для описания системы такого рода необходимы добавочные параметры N_k, задающие число частиц каждого сорта в системе.

Энергия системы не остается постоянной, если число частиц изменяется. Появляется еще один способ изменения энергии системы дополнительно к работе и теплообмену. Это следует учесть в выражении для первого начала термодинамики. Оно принимает вид

$$dU = \delta Q - \delta A + \sum_k \mu_k\, dN_k. \qquad (13.1)$$

Добавочные слагаемые $\mu_k dN_k$ определяют приращение энергии в связи с изменением числа частиц всех возможных сортов. Коэффициенты μ_k получили название химических потенциалов. Очевидно, что они имеют смысл удельных, т. е. приходящихся на одну частицу, энергий, приносимых в систему частицами разных сортов (при условии $\delta Q = 0$ и $\delta A = 0$). Эти величины являются внутренними параметрами системы.

Формулировка второго начала термодинамики при переходе к системам с переменным числом частиц не изменяется. Следует помнить, однако, что энтропия, как и все другие термодинамические функции, в таких системах зависит от всех чисел N_k. Основное термодинамическое равенство-неравенство для систем с переменным числом частиц записывается так:

$$TdS \geqslant dU + \delta A - \sum_k \mu_k dN_k. \qquad (13.2)$$

Для простой системы, состоящей из частиц одного сорта, имеем:

$$TdS \geqslant dU + PdV - \mu dN. \qquad (13.3)$$

Если система описывается независимыми переменными S, V и N_k, то согласно (13.2)

$$\mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial N_k}\right)_{S,\ V,\ N_{i\neq k}}, \qquad (13.4)$$

т. е. химический потенциал есть энергия, которую приносит в систему одна частица k-го сорта при постоянных энтропии, объеме и числе частиц других сортов.

Приращение свободной энергии системы при независимых параметрах T, V и N_k равно

$$dF = -SdT - PdV + \sum_k \mu_k dN_k \qquad (13.5)$$

и

$$\mu_k = \left(\frac{\partial F}{\partial N_k}\right)_{T,\ V,\ N_{i\neq k}}. \qquad (13.6)$$

Аналогично для переменных T, P, N_k используем термодинамический потенциал Гиббса (12.4):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dN_k,$$

а

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial N_k}\right)_{T,\ P,\ N_{i\neq k}}. \qquad (13.7)$$

Таким образом, химический потенциал может быть выражен через другие термодинамические функции.

13.2. Зависимость термодинамических функций от числа частиц

Рассмотрим систему, состоящую из частиц одного сорта. Все термодинамические потенциалы обладают свойством аддитивности, и поэтому они являются однородными функциями первого порядка относительно всех аддитивных переменных. Напомним, что однородная относительно аргументов x, y, z, ... функция первого порядка определяется соотношением

$$f(\alpha x, \alpha y, \alpha z, \ldots) = \alpha f(x, y, z, \ldots).$$

Она может быть представлена в виде

$$f = x\varphi\left(\frac{y}{x}; \frac{z}{x}; \ldots\right).$$

Обратимся к термодинамическим функциям U, F и G, можно записать для простой системы:

$$U = N\varphi\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right), \tag{13.8}$$

$$F = N\Psi\left(T, \frac{V}{N}\right), \tag{13.9}$$

$$G = Nf(T, P). \tag{13.10}$$

Учитывая (13.10), из (13.7) имеем:

$$\mu = \frac{G}{N}. \tag{13.11}$$

Таким образом, в переменных T, P, N химический потенциал не зависит от числа частиц в системе и равен удельному термодинамическому потенциалу Гиббса из расчета на одну частицу.

Это положение допускает обобщение на случай, когда имеется несколько сортов частиц в системе. Согласно определению однородной функции

$$\alpha G(T, P, N_1, N_2, \ldots) = G(T, P, \alpha N_1, \alpha N_2, \ldots).$$

Продифференцируем это равенство по α:

$$G(T, P, N_1, N_2, \ldots) = \sum_i \frac{\partial G}{\partial(\alpha N_i)} \frac{\partial(\alpha N_i)}{\partial \alpha} = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial(\alpha N_i)}.$$

Полагая теперь $\alpha = 1$, получаем:

$$G = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i}.$$

С другой стороны, производная от термодинамического потенциала по числу частиц N_i есть химический потенциал μ_i. Отсюда

$$G = \sum_i N_i \mu_i. \tag{13.12}$$

13.3*. Большой термодинамический потенциал Гиббса

При изучении систем с переменным числом частиц часто используется термодинамическая функция

$$\Upsilon = U - ST - \sum_i \mu_i N_i, \tag{13.13}$$

которая называется большим термодинамическим потенциалом Гиббса. Учитывая (13.12), (12.3) и (12.4), большой термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Upsilon = F - G = -PV. \tag{13.14}$$

Найдем полный дифференциал функции Υ для простой системы

$$\Upsilon = U - ST - \mu N: \tag{13.15}$$

$$d\Upsilon = dU - SdT - TdS - \mu dN - Nd\mu. \tag{13.16}$$

Согласно основному термодинамическому равенству (13.3)

$$dU = TdS - PdV + \mu dN.$$

Подставляя дифференциал внутренней энергии в (13.16), получаем:

$$d\Upsilon = -SdT - PdV - Nd\mu. \qquad (13.17)$$

Таким образом, большой термодинамический потенциал Гиббса есть характеристическая функция в переменных T, V и μ. Очевидным образом из (13.17) вытекают соотношения:

$$S = -\left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial T}\right)_{V,\mu}; \quad P = -\left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial V}\right)_{T,\mu}; \quad N = -\left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \qquad (13.18)$$

В заключение найдем связь между изменениями основных интенсивных характеристик системы T, P и μ в равновесном процессе. Это соотношение потребуется в дальнейшем. Используя (13.14) вместо (13.13), запишем:

$$U = \sum_i \mu_i N_i + ST - PV.$$

Отсюда

$$dU = \sum_i N_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dN_i + SdT + TdS - VdP - PdV.$$

Исключая из этого равенства TdS с помощью (13.2), получаем уравнение

$$\sum_i N_i d\mu_i + SdT - VdP = 0. \qquad (13.19)$$

§ 14. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

14.1. Термодинамические величины как средние по каноническому распределению

Уже говорилось, что в статистической физике макроскопические величины рассматриваются как средние по внутреннему микроскопическому движению. Каноническое распределение описывает системы с постоянной температурой и внешними параметрами. Для таких объектов справедливо правило: *все внутренние термодинамические параметры системы являются средними значениями соответствующих физических величин по ансамблю с каноническим распределением вероятностей.*

Члены ансамбля представляют собой исследуемую макроскопическую систему в различных возможных для нее состояниях. Если с i-м состоянием сопряжено значение L_i физической величины L, то среднее значение $\overline{L}$ согласно (5.4) будет равно

$$\overline{L} = \sum_i W_i L_i,$$

где W_i — вероятность осуществления i-го состояния. Суммирование производится по всем возможным квантовым состояниям системы. Так как все квантовые состояния с одной и той же энергией равновероятны, то, согласно каноническому распределению (7.16), вероят-

ность W_l нахождения системы в l-м состоянии пропорциональна множителю $e^{-E_l/kT}$. (Мы заменили обозначение энергии системы. Вместо ε будем везде писать E.) Поскольку

$$W_l \sim e^{-\frac{E_l}{kT}}, \tag{14.1}$$

постольку

$$\overline{L} = \frac{\sum\limits_l L_l e^{-\frac{E_l}{kT}}}{\sum\limits_l e^{-\frac{E_l}{kT}}}. \tag{14.2}$$

Сумма в знаменателе вводится из соображений нормировки распределения (14.1). Она называется статистической суммой по состояниям системы и совпадает с ранее введенной статистической суммой Z [см. (7.6)].

Для величин, являющихся функциями от энергии системы, вычисление производится по формуле

$$\overline{L(E)} = \sum_E L(E)\, W(E).$$

Значения вероятностей $W(E)$ определяются каноническим распределением (7.16). Отсюда

$$\overline{L(E)} = \frac{\sum\limits_E L(E)\, \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum\limits_E \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}}. \tag{14.3}$$

Суммирование в (14.3) производится по всем разрешенным для системы значениям энергии.

Аналогичным образом в классической статистике для вычисления средних используется каноническое распределение (7.20). На основании формулы (5.6) для среднего значения некоторой функции от обобщенных координат и обобщенных импульсов имеем:

$$\overline{L(q, p)} = \frac{\int L(q, p)\, e^{-\frac{E(q, p)}{kT}}\, dqdp}{\int e^{-\frac{E(q, p)}{kT}}\, dqdp}. \tag{14.4}$$

Интегрирование производится по всему интервалу изменения переменных q и p. Если величина L непосредственно зависит от энергии системы, то

$$\overline{L(E)} = \int L(E)\, dW(E).$$

Подставляя сюда выражение для $dW(E)$ из формулы классического канонического распределения (7.18), получаем:

$$\overline{L(E)} = \frac{\int L(E)\, e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}. \tag{14.5}$$

С помощью всех указанных формул можно вычислить среднее значение любой конкретной величины. Нами уже рассматривалось выражение (8.1) для внутренней энергии квантовой системы. Соответственно для классической системы выполняется соотношение

$$U = \overline{E} = \frac{\int E e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}{\int e^{-\frac{E}{kT}} \frac{d\Gamma}{dE} dE}. \tag{14.6}$$

Благодаря наличию различных связей между термодинамическими величинами (см. § 12, 13), для приложений достаточно найти однудве термодинамические функции системы. Через эти функции с помощью общих методов термодинамики могут быть рассчитаны все другие характеристики. Помимо выражений для внутренней энергии запишем еще формулу для вычисления энтропии.

Напомним, что согласно формуле Больцмана [см. (6.10)] энтропия системы в некотором макроскопическом состоянии определяется логарифмом числа микросостояний, его реализующих. Внешние параметры и температура считаются фиксированными, а энергия может принимать различные значения. Вместе с энергией будет изменяться энтропия. Поэтому в этих условиях энтропия будет вычисляться по формуле (14.3):

$$S = k\overline{\ln \Omega(E)} = k \frac{\sum\limits_E \ln \Omega(E)\, \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum\limits_E \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}}. \tag{14.7}$$

Учитывая остроту пика канонического распределения, замечаем, что $\overline{E} \approx E_{\text{н.в}}$, а $S \approx S(\overline{E})$. Таким образом,

$$S \approx k \ln \Omega(\overline{E}) = k \ln \Omega(U). \tag{14.8}$$

Для макроскопических систем это приближенное выражение удовлетворяется с точностью, превышающей любую практическую потребность.

Сказанное выше исчерпывает в принципе вопрос о расчете термодинамических величин с помощью статистического метода. Остается напомнить, что приравнивание каких-либо характеристик физической

системы их средним значениям имеет смысл только в том случае, если отклонения от средних пренебрежимо малы. Это всегда имеет место для систем, состоящих из большого числа частиц.

14.2. Пример статистического расчета: внутренняя энергия идеального газа

Возьмем в качестве примера термодинамической системы идеальный газ. Согласно (3.12) и (4.8)

$$\Delta\Omega(E) = bE^{\frac{3N}{2}-1}\Delta E,$$

где

$$b = \frac{3N}{2} D_N V^N \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3N}}.$$

Для облегчения расчетов суммирование заменим интегрированием, а верхний и нижний пределы положим равными нулю и бесконечности:

$$\sum_E \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}} = b\int_0^\infty E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}} dE = b\left(\frac{3N}{2}-1\right)!\ (kT)^{\frac{3N}{2}};$$

$$\sum_E E\Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}} = b\int_0^\infty E^{\frac{3N}{2}} e^{-\frac{E}{kT}} dE = b\left(\frac{3N}{2}\right)!\ (kT)^{\frac{3N}{2}+1}.$$

(Интегралы вычислены с помощью формулы (П. 4).) Теперь для среднего значения энергии получаем:

$$\bar{E} = \frac{3}{2}NkT \tag{14.9}$$

В итоге получили важную формулу для молекулярно-кинетической теории газа:

$$U = \frac{3}{2}NkT. \tag{14.10}$$

Как следствие из (14.10) вытекают значения для средней энергии молекулы:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$

и средней энергии ε', приходящейся на одну степень свободы ее движения:

$$\varepsilon' = \frac{1}{2}kT. \tag{14.11}$$

Вычислим еще наиболее вероятное значение энергии системы.

Вероятность того, что газ попадает в состояние с энергией от E до $E + \Delta E$, пропорциональна произведению

$$\Delta W(E) \sim E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}} \Delta E.$$

Если допустить, что энергия пробегает непрерывный ряд значений, то плотность вероятности для энергии без учета нормировки равна

$$f(E) = E^{\frac{3N}{2}-1} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Для нахождения $E_{\text{н.в}}$ требуется определить максимум этой функции. Вычисляя производную $\frac{df}{dE}$ и полагая ее равной нулю, получаем:

$$E_{\text{н.в}} = \frac{3}{2}NkT\left(1 - \frac{2}{3N}\right).$$

Таким образом, равенство $\overline{E} = E_{\text{н.в}}$ выполняется с точностью до членов порядка $\frac{1}{N}$. Так же мала погрешность приближенной формулы (14.8).

14.3. Некоторые статистические выражения для термодинамических величин

На основе статистического метода получим некоторые часто применяемые соотношения, в которых термодинамические величины выражаются через статистическую сумму и ее производные.

Обратим вначале внимание на тождество

$$\frac{\partial}{\partial T}\ln Z = \frac{1}{kT^2}\frac{1}{Z}\sum_E E\Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}},$$

где через Z обозначена статистическая сумма. (Тождество проверяется прямым дифференцированием суммы (7.6).) Используя тождество, придадим формуле (8.1) для энергии системы более компактный вид:

$$U = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln Z. \tag{14.12}$$

Чтобы выразить энтропию через статистическую сумму, воспользуемся соотношением (14.8). С помощью формул (7.7) и (7.9) найдем приближенное значение $\Omega(U)$:

$$\Omega(U) \approx Ze^{\frac{U}{kT}}.$$

Тогда[1]

$$S = \frac{U}{T} + k\ln Z. \tag{14.13}$$

Формулы (14.12) и (14.13) позволяют найти внутреннюю энергию и энтропию, если удастся вычислить статистическую сумму (7.6). Следует заметить, что величина Z является функцией от температуры и внешних параметров системы λ (зависимость от λ не выражена явно, однако следует помнить, что от внешних параметров зависят как уровни энергии, по которым ведется суммирование, так и кратность их вырождения $\Omega(E)$).

Согласно термодинамическим соотношениям (12.3) и (12.7), находим выражение для свободной энергии:

$$F = -kT\ln Z \tag{14.14}$$

[1] Несмотря на нестрогость вывода, результат совершенно правильный. Погрешности вывода соответствуют отбрасыванию в (14.13) членов порядка $\frac{\ln N}{N}$, которыми допустимо пренебречь.

и для обобщенной силы, сопряженной параметру λ:

$$\Lambda = kT \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln Z. \tag{14.15}$$

Найдем также полный дифференциал энтропии, учитывая зависимость статистической суммы Z от T и λ:

$$dS = -\frac{1}{T^2} U dT + \frac{1}{T} dU + k \frac{\partial}{\partial T} (\ln Z)\, dT + k \frac{\partial}{\partial \lambda} (\ln Z)\, d\lambda.$$

Используя ранее найденные выражения (14.12) и (14.15), получаем:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{\Lambda}{T} d\lambda.$$

Но это не что иное, как основное термодинамическое равенство (10.13), и получено оно на основе статистического метода.

С помощью соотношений (14.12) и (14.13) и соответствующих формул термодинамики любой внутренний параметр выражается через статистическую сумму и ее производные. Точное или хотя бы приближенное нахождение суммы по состояниям есть основной этап статистического исследования макроскопической системы. К сожалению, в настоящее время математические расчеты могут быть проведены до конца только для небольшого числа достаточно простых физических систем. В § 16 и 18 эта работа будет выполнена для идеального и неидеального газов.

14.4*. Расчет энергии колебаний кристаллической решетки

В качестве второго примера вычисления термодинамических величин с помощью канонического распределения произведем расчет энергии колебаний кристаллической решетки.

Выведенные ранее на основе канонического распределения формулы для макроскопических величин характерны тем, что использовалось распределение вероятностей для различных микросостояний термодинамической системы, состоящей из большого числа частиц. Существует разновидность метода статистического расчета, при которой усреднение производится по состояниям отдельных малых квазинезависимых подсистем, входящих в замкнутую макросистему. Этот способ удобен, если подсистемы совершенно одинаковы и находятся в одинаковых условиях.

В качестве подобных подсистем часто рассматриваются отдельные частицы. В этом случае каноническое распределение относится к статистическому ансамблю, члены которого представляют квазинезависимую подсистему (в частности, одну микрочастицу или даже степень свободы ее движения) во всех доступных для нее состояниях. Ансамбль рассматривается в фазовом пространстве с числом измерений, равным числу степеней свободы подсистемы. Такой метод позволяет легко найти внутреннюю энергию всей термодинамической системы.

Вследствие слабого взаимодействия внутренняя энергия всей макроскопической системы равна сумме энергий подсистем:

$$E = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha}.$$

Усредняя это равенство по каноническому распределению и учитывая одинаковость и равноправность подсистем, получаем:

$$E = N\bar{\varepsilon}.$$

Далее применяются формулы для среднего, и расчеты формально не отличаются от ранее приведенных.

Найдем энергию колебаний кристаллической решетки. В простейшей модели твердого тела допускают, что все атомы одинаковы, что каждый из них может участвовать в трех независимых колебательных движениях (вдоль трех осей координат) и что все колебания являются гармоническими и имеют одну и ту же частоту. Отсюда видно, что при таком подходе реальная кристаллическая решетка заменяется совокупностью $3N$ гармонических осцилляторов.

Согласно квантовой механике энергия осциллятора принимает дискретный ряд значений:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right);\ n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots$$

Все энергетические уровни осциллятора не вырождены, так что $\Omega(\varepsilon) = 1$. Энергия нулевых колебаний не входит в состав энергии хаотического теплового движения, поэтому далее в расчете будем использовать значения энергии, отсчитанные от нулевого уровня:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega n.$$

Средняя энергия одного осциллятора равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \hbar\omega n e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}}.$$

Введем обозначение $\beta = \frac{\hbar\omega}{kT}$. Это позволяет записать формулу для $\bar{\varepsilon}$ в виде, более удобном для дальнейшего расчета:

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-\beta n}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}}.$$

Заметим, что

$$\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = \frac{1}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}(-n).$$

Это позволяет записать компактную формулу:

$$\bar{\varepsilon} = -\hbar\omega \frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n}.$$

Стоящая под знаком логарифма сумма по состояниям представляет собой сумму членов бесконечной убывающей геометрической прогрессии с начальным членом 1 и знаменателем $e^{-\beta}$. Таким образом,

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n} = \frac{1}{1 - e^{-\beta}}$$

и

$$\bar{\varepsilon} = \hbar\omega \frac{d}{d\beta} \ln (1 - e^{-\beta}).$$

Выполняя дифференцирование по β, получим:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}} = \frac{\hbar\omega}{e^{\beta} - 1}$$

или

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Тогда энергия колебаний решетки оказывается равной

$$U = \frac{3N\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \qquad (14.16)$$

При высоких температурах $\frac{\hbar\omega}{kT} << 1$. Используя приближенное выражение

$$e^x \approx 1 + x; \; |x| << 1,$$

получаем:

$$U \approx 3NkT.$$

Напротив, при $T \to 0$ отношение $\frac{\hbar\omega}{kT} \gg 1$. Если экспонента в знаменателе (14.16) становится большой, то единицей можно пренебречь:

$$U \approx 3N\hbar\omega e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

Как показано в задаче 3.4,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

При высоких температурах

$$C_V = 3Nk,$$

а при низких температурах

$$C_V = 3Nk\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

По мере приближения температуры к абсолютному нулю теплоемкость тела стремится к нулю, как это требует третье начало термодинамики. Однако рассмотренная простейшая теория колебаний решетки не способна объяснить экспериментальный результат: $C_V \sim T^3$ при $T \to 0$. При достаточно больших температурах теория приводит к практически постоянной, не зависящей от температуры теплоемкости. Это подтверждается опытными данными.

§ 15*. КАНОНИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГИББСА ДЛЯ СИСТЕМ С ПЕРЕМЕННЫМ ЧИСЛОМ ЧАСТИЦ

15.1*. Вывод распределения

Каноническое распределение Гиббса (см. § 7) обобщается на системы с переменным числом частиц. Предположим, что исследуемая система и термостат находятся не только в тепловом, но еще и в диффузионном контакте, т. е. обмениваются не только энергией, но и частицами. Оба вида взаимодействия происходят одновременно и имеют неупорядоченный, хаотический характер. Весь комплекс в целом считается замкнутым и находящимся в состоянии термодинамического равновесия. Внешние параметры системы постоянны, температура термостата не меняется, сохраняется полное число частиц N и суммарная энергия комплекса E.

Основные этапы вывода, выполняемого в § 7.1, повторяются. Вследствие слабости взаимодействия между частями энергия всей сложной системы равна сумме энергий подсистем. С той же точностью сумма числа частиц в системе и термостате равна N. Допустим еще, что в условиях термодинамического равновесия вероятность состояния системы полностью определяется заданием энергии ε и числа частиц n. Состояния при одних и тех же значениях ε и n считаются равновероятными. Система и термостат квазинезависимы по отношению друг к другу.

Требуется определить вероятность $W(\varepsilon, n)$ того, что система обладает энергией ε и числом частиц n. Применяя закон микроканонического распределения ко всей сложной системе и используя сделанные допущения, приходим к выводу, что

$$W(\varepsilon, n) \sim \Omega(\varepsilon, n)\,\Omega_T(E - \varepsilon, N - n), \tag{15.1}$$

где Ω_T — число состояний термостата. Сумма

$$\sum_{\varepsilon}\sum_{n}\Omega(\varepsilon, n)\,\Omega_T(E - \varepsilon, N - n)$$

дает полное число состояний комплекса. Поэтому нормированное распределение (15.1) имеет вид

$$W(\varepsilon,\ n)=\frac{\Omega(\varepsilon,\ n)\,\Omega_T(E-\varepsilon, N-n)}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n}\Omega(\varepsilon,\ n)\,\Omega_T(E-\varepsilon,\ N-n)}. \tag{15.2}$$

Введем вспомогательную функцию σ:

$$\sigma(E-\varepsilon,\ N-n)=\ln\Omega_T(E-\varepsilon,\ N-n).$$

Допустим, что $\varepsilon<<E$ и $n<<N$. Тогда функцию σ можно разложить в ряд Тейлора по малым параметрам ε и n. С точностью до линейных членов

$$\sigma(E-\varepsilon,\ N-n)=\sigma(E,\ N)-\frac{\partial\sigma}{\partial E}\varepsilon-\frac{\partial\sigma}{\partial N}n. \tag{15.3}$$

Введем обозначения:

$$\beta=\frac{\partial\sigma}{\partial E};\ \gamma=\frac{\partial\sigma}{\partial N}.$$

После подстановки (15.3) в формулу (15.2) получаем:

$$W(\varepsilon,\ n)=\frac{\Omega(\varepsilon,\ n)\,e^{-\beta\varepsilon-\gamma n}}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n}\Omega(\varepsilon,\ n)\,e^{-\beta\varepsilon-\gamma n}}. \tag{15.4}$$

Для выяснения физического смысла параметров полученного распределения (15.4) обратим внимание на то, что согласно формуле Больцмана (6.10) вспомогательная функция σ пропорциональна энтропии термостата:

$$\sigma(E,\ N)=\frac{1}{k}S(E,\ N).$$

Используем теперь основное термодинамическое равенство (13.3) для систем с переменным числом частиц:

$$dS=\frac{1}{T}dU+\frac{\Lambda}{T}d\lambda-\frac{\mu}{T}dN.$$

(Энергия E отождествляется с внутренней энергией термостата U.) Отсюда следует, что

$$\frac{\partial S}{\partial U}=\frac{1}{T};\ \frac{\partial S}{\partial N}=-\frac{\mu}{T}.$$

Таким образом,

$$\beta=\frac{1}{kT};\ \gamma=-\frac{\mu}{kT}.$$

После подстановки найденных значений для β и γ в распределение (15.4) получаем выражение

$$W(\varepsilon,\ n)=\frac{\Omega(\varepsilon,\ n)\,e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n}\Omega(\varepsilon,\ n)\,e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}}, \tag{15.5}$$

которое называется каноническим распределением Гиббса для систем с переменным числом частиц или большим каноническим распределением.

15.2*. Свойства канонического распределения для систем с переменным числом частиц

Изучаемая система с термодинамической точки зрения находится в состоянии с фиксированными значениями температуры и химического потенциала. Эти же величины определяют систему в статистическом смысле: от μ и T зависит распределение, средние и наиболее вероятные значения энергии и числа частиц и т. д.

Большое каноническое распределение может быть формально применено и к отдельной микрочастице, если ее рассматривать как квазинезависимую подсистему. Понятно, что в этом случае T и μ характеризуют совокупность микрочастиц в системе, играющей роль термостата.

В полной аналогии со статистической суммой Z канонического распределения Гиббса во всех приложениях большого канонического распределения важную роль играет так называемая большая статистическая сумма по состояниям

$$\Phi = \sum_{\varepsilon}\sum_{n}\Omega(\varepsilon, n)\, e^{\frac{\mu n-\varepsilon}{kT}}. \tag{15.6}$$

Она служит нормировочным множителем в распределении вероятностей (15.5), поэтому без нее нельзя обойтись при вычислении термодинамических величин.

Методы вычисления термодинамических функций с помощью большого канонического распределения такие же, как при использовании обычного канонического распределения. В частности, можно вывести некоторые полезные формулы. Если $N = \bar{n}$, то

$$N = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\Phi, \tag{15.7}$$

$$U = kT^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\Phi + \mu N. \tag{15.8}$$

Доказать справедливость (15.7) и (15.8) мы предоставляем самому читателю.

Большое каноническое распределение широко применяется при исследовании фазовых превращений, явлений, протекающих на поверхности тел, и т. д. Далее оно используется для нахождения распределения частиц по состояниям в квантовых идеальных газах.

Задачи к главе IV

4.1. Записать выражения для свободной энергии, термодинамического потенциала Гиббса и энтальпии идеального газа. Результат выразить через соответствующие характеристические переменные.

4.2. Найти формулу связи термического и калорического уравнений состояния для произвольной простой системы.

Решение.

Из основного термодинамического равенства следует:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV.$$

Перейдем в этом соотношении к переменным V и T. Подставляя в него

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV,$$

имеем:

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V.$$

Находя двумя способами смешанную производную второго порядка и приравнивая результаты, получаем:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

4.3. Плотность энергии равновесного электромагнитного излучения в полости зависит только от температуры. Давление излучения равно одной трети от плотности энергии. На основании этих данных записать термическое и калорическое уравнение состояния. Используя связь между уравнениями (см. задачу 4.2), установить зависимость плотности энергии от температуры.

Ответ. $\breve{u} = \sigma T^4$, $\sigma = \text{const}$. (Это известный закон Стефана — Больцмана.)

4.4. Показать, что из термического уравнения состояния Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

следует:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

4.5. Показать, что энергия электрического поля в среде, введенная в электродинамике, должна рассматриваться как свободная энергия системы (диэлектрик во внешнем электрическом поле).

Решение.

Согласно данным задачи 3.6 основное термодинамическое равенство для системы (диэлектрик во внешнем поле) имеет вид

$$T d\breve{S} = d\breve{U} - \vec{E} d\vec{D}.$$

$\breve{S}$ и $\breve{U}$ — удельные (на единицу объема) энтропия и энергия. С помощью этого соотношения найдем изменение удельной свободной энергии:

$$d\breve{F} = -S dT + \vec{E} d\vec{D}$$

(см. формулу (12.6), где следует положить $dV = 0$; $\Lambda = -\vec{E}$, $\lambda = \vec{D}$). Отсюда

$$\frac{\partial \breve{F}}{\partial \vec{D}} = \vec{E}$$

$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \vec{D}}\right.$ — вектор с компонентами $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial D_x}$; $\frac{\partial \tilde{F}}{\partial D_y}$; $\left.\frac{\partial \tilde{F}}{\partial D_z}\right)$. Интегрируя последнее равенство, получаем:

$$\tilde{F} = \int \vec{E} d\vec{D} + \tilde{F}_0 = \frac{D^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \tilde{F}_0.$$

$\tilde{F}_0$ — свободная энергия при отсутствии поля. Свободная энергия есть функция температуры. При интегрировании предполагается, что диэлектрическая проницаемость ε не зависит от индукции $\vec{D}$ (но может зависеть от температуры).

Слагаемое

$$\frac{D^2}{2\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{1}{2}\vec{E}\vec{D}$$

есть часть свободной энергии, связанная с электрическим полем в диэлектрике. Оно совпадает с плотностью энергии электрического поля. (Отсюда видно, что уравнения Максвелла справедливы, если допустить постоянство температуры и объема всех тел и неизменность их электрических (и магнитных) свойств.)

4.6. Записать основное термодинамическое равенство для системы: диэлектрик во внешнем электрическом поле, если в качестве внешнего параметра использовать вектор поляризации вещества $\vec{p}$ (дипольный момент единицы объема) или напряженность поля $\vec{E}$.

Р е ш е н и е.

Поскольку

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + \vec{p},$$

имеем для элементарной работы:

$$\delta\tilde{A} = -\vec{E}d\vec{D} = -d\left(\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2\right) - \vec{E}d\vec{p}. \qquad (1)$$

Первое слагаемое есть работа возбуждения поля в вакууме, оно будет иметь место и при отсутствии диэлектрика.

Теперь основное термодинамическое равенство принимает вид

$$T d\tilde{S} = d\tilde{U} - d\left(\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2\right) - \vec{E}d\vec{p}. \qquad (2)$$

Удобно вместо внутренней энергии ввести функцию

$$\tilde{U}_c = \tilde{U} - \frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2.$$

При этом

$$T d\tilde{S} = d\tilde{U}_c - \vec{E}d\vec{p}.$$

Величина $\tilde{U}_c$ определяет внутреннюю энергию поляризованного вещества без энергии возбуждения поля в вакууме, т. е. учитывает только ту часть энергии, которая непосредственно связана с раздвижением зарядов и ориентацией дипольных моментов молекул.

Пусть теперь внешним параметром будет $\vec{E}$. Для перехода к новой переменной добавим и вычтем в формулах (1) и (2) слагаемое $(-\vec{p}d\vec{E})$. Получаем:

$$\delta\tilde{A} = -d\left(\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2 + \vec{p}\vec{E}\right) + \vec{p}d\vec{E},$$

$$T d\tilde{S} = dU - d\left(\frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2 + \vec{p}\vec{E}\right) + \vec{p}d\vec{E}.$$

Введем функцию

$$\tilde{U}_{П} = \tilde{U} - \frac{1}{2}\varepsilon_0 E^2 - \vec{p}\vec{E}.$$

Слагаемое $(-\vec{p}\vec{E})$ есть потенциальная энергия диполя с моментом $\vec{p}$ во внешнем электрическом поле. Тогда

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U}_{П} + \vec{p}\, d\vec{E}.$$

Если диэлектрик изотропен и однороден и поле однородно, то векторы $\vec{E}$ и $\vec{p}$ коллинеарны. В этом случае можно не учитывать векторный характер указанных величин и написать:

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U}_{П} + pdE.$$

Умножив последнее равенство на объем, выполним переход от удельных характеристик к параметрам, описывающим систему как целое:

$$TdS = dU_{П} + \pi dE. \tag{3}$$

Здесь π — полный дипольный момент образца. Соотношение (3) справедливо лишь при постоянном объеме. Если объем изменяется, то следует добавить в правую часть слагаемое PdV и считать все внутренние параметры зависящими от объема:

$$TdS = dU_{П} + PdV + \pi dE. \tag{4}$$

При использовании выражений типа (4) следует изменить определения термодинамических функций. В частности, термодинамический потенциал положим равным

$$G = U_{П} - TS + PV.$$

Легко показать, что

$$dG = -SdT + VdP - \pi dE.$$

Из последнего равенства следует тождество

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,\,P} = -\left(\frac{\partial \pi}{\partial P}\right)_{T,\,E}.$$

Это соотношение связывает явление электрострикции (изменение объема при изменении внешнего поля) и пьезоэффект (возбуждение электрической поляризации при изменении механического состояния вещества).

4.7. Используя аналогию между электрическими и магнитными величинами в электродинамике, записать соотношения для магнетика во внешнем магнитном поле, подобные тем, которые были составлены для диэлектрика в задаче 4.6.

4.8. Рассмотреть явление охлаждения при адиабатическом размагничивании парамагнитного вещества.

Р е ш е н и е.

По аналогии с формулой (4) задачи 4.6 имеем:

$$TdS = dU_{П} + PdV + IdH,$$

где

$$U_{П} = U - \frac{1}{2}\mu_0 VH^2 - IH,$$

H — напряженность магнитного поля и I — дипольный магнитный момент всего образца. Очевидно, что

$$dU_{П} = TdS - PdV - IdH.$$

Отсюда следует тождество

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{H,V}.$$

Найденное соотношение служит теоретической основой явления охлаждения при адиабатическом размагничивании вещества, с помощью которого удалось приблизиться к абсолютному нулю. Обратим внимание, что

$$\left(\frac{\partial I}{\partial S}\right)_{H,V} = \left(T\frac{\partial I}{\delta Q}\right)_{H,V} = \left(T\frac{\partial I}{CdT}\right)_{H,V} = \frac{T}{C_{H,V}}\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H,V},$$

где $C_{H,V}$ — теплоемкость при постоянном объеме и напряженности магнитного поля. Поэтому справедливо равенство

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,V} = -\frac{T}{C_{H,V}}\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_{H,V}.$$

Согласно закону Кюри, найденному экспериментально, магнитная восприимчивость $\chi = \frac{\gamma}{T}$, где $\gamma = \text{const}$. Поэтому

$$I = \chi\mu_0 HV = \gamma\mu_0\frac{HV}{T}$$

и

$$\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_{H,V} = -\gamma\mu_0\frac{HV}{T^2}.$$

В итоге получаем:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,V} = \gamma\mu_0\frac{HV}{C_{H,V}T} > 0.$$

При низких температурах $C_V \sim T^3$. Поэтому при уменьшении магнитного поля температура резко понижается. (Однако достичь температуры $T = 0$ таким образом нельзя. Вблизи абсолютного нуля χ перестает зависеть от температуры, и производная $\frac{\partial I}{\partial T}$ стремится к нулю при $T \to 0$.)

Опыт по охлаждению вещества с помощью адиабатического размагничивания ставится следующим образом. Немного парамагнетика (например, железоаммониевых квасцов) помещается между полюсами сильного электромагнита. Образец омывается жидким гелием. За счет хорошего контакта достигаются изотермические условия при намагничивании. В магнитном поле магнитные моменты отдельных частиц ориентируются одинаково. Этим достигается известное упорядочение в системе и, следовательно, уменьшение энтропии (см. переход $1 \to 2$ на рис. 23).

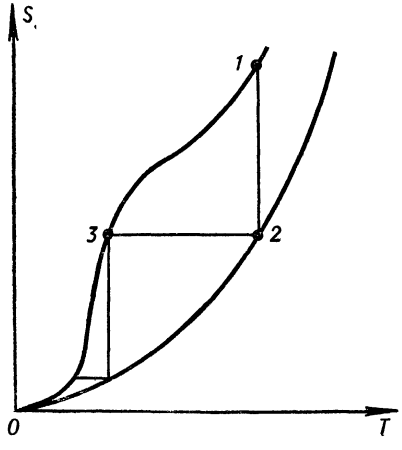

Рис. 23

Если удалить жидкий гелий, то вокруг образца создается пустота. Образуется адиабатическая оболочка. Если теперь выключить магнитное поле, то вещество размагничивается в адиабатических условиях. Энтропия при этом остается постоянной а температура падает (переход $2 \to 3$ на рис. 23).

Но постоянной является только энтропия образца в целом. Энтропия же системы магнитных моментов при разупорядочивании

их ориентации должна возрасти. На столько же убывает энтропия «немагнитной» подсистемы. При этом происходит передача теплоты от «немагнитной» подсистемы к «магнитной» подсистеме. За счет этого и происходит охлаждение.

Новейшее видоизменение этого метода основано на эффекте адиабатического размагничивания системы атомных ядер. Этим способом достигнуты температуры до 10^{-6} К.

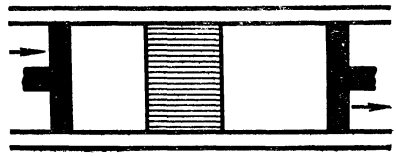

Рис. 24

4.9. Методом термодинамических функций исследовать изменение температуры газа при прохождении им скачкообразного изменения давления (эффект Джоуля — Томсона).

Решение.

Чтобы процесс был равновесным, газ прогоняется через пористую перегородку (рис. 24), по обе стороны которой давление различно ($P_2 < P_1$).

Пусть левый поршень из некоторого начального положения передвинулся вплотную к перегородке. При этом была совершена работа

$$A_1 = P_1 (0 - V_1) = -P_1 V_1,$$

если сжатие происходило изобарически. Другой поршень вначале стоял возле перегородки, а в конце процесса переместился так, что газ занял объем V_2. Если расширение газа было изобарическим, то работа равна

$$A_2 = P_2 (V_2 - 0) = P_2 V_2.$$

Допустим также, что вся система была помещена в адиабатическую оболочку, поэтому полная работа связана с изменением внутренней энергии как

$$\Delta U = -A$$

или

$$U_2 - U_1 = -(A_1 + A_2) = P_1 V_1 - P_2 V_2.$$

Отсюда следует, что в процессе Джоуля — Томсона

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1,$$

т. е. что этот процесс изоэнтальпический.

Согласно (12.14)

$$dH = TdS + VdP.$$

Перейдем к переменным T и P. Дифференциал энтропии в этих переменных равен

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT.$$

После подстановки

$$dH = \left[V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right] dP + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT.$$

При изоэнтальпическом процессе $dH = 0$ и отношение изменений давления и температуры равно

$$\left[\frac{\partial T}{\partial P}\right]_H = -\frac{V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}. \qquad (1)$$

Правая часть найденного равенства определяет эффект. Ее следует преобразовать так, чтобы в ней фигурировали непосредственно измеряемые величины. Нетрудно видеть, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Из тождества (12.12) следует:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Изменяя запись левой части и подставляя выражения для производных от энтропии, получаем:

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{C_P}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right].$$

Для идеального газа выражение в квадратных скобках оказывается равным нулю. Для газа Ван-дер-Ваальса производная $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ вычислена в задаче 5.7. С точностью до малых членов первого порядка

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{RT} - b\right).$$

Отсюда видно, что при $T < \frac{2a}{Rb}$ эффект отрицателен и может быть использован для охлаждения газа.

4.10. Дано выражение для свободной энергии системы:

$$F = C_V T\,(1 - \ln T) - \frac{a}{V} - RT \ln (V - b).$$

Найти термическое и калорическое уравнения состояния.

Ответ.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2};\quad U = C_V T - \frac{a}{V}.$$

Глава V
ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ ГАЗОВ

В данной главе мы переходим от изложения основ статистической физики к ее приложениям. С помощью статистических методов наиболее полно изучены свойства газов. Прежде всего обратимся к идеальному одноатомному газу, как к простейшей системе, для которой все выкладки могут быть проведены до конца. Естественно, что многие результаты читателю будут заранее известны как эмпирические законы или как выводы молекулярно-кинетической теории. Однако решение указанной задачи полезно для овладения методами статистической физики. Кроме того, всегда немалую эвристическую ценность имеет вывод конкретных формул, описывающих те или иные объекты или явления, из основных положений физической теории.

§ 16. ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ КЛАССИЧЕСКОГО ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

16.1. Статистический интеграл для идеального газа

В § 14 получены общие выражения для расчета характеристик термодинамической системы. Согласно этим формулам для нахождения термодинамических функций идеального газа прежде всего необходимо вычислить статистическую сумму (7.6).

Из нескольких различных форм записи этой величины мы выберем выражение (7.22):

$$Z = \frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{E(q,\,p)}{kT}}\, dqdp.$$

Это означает, что используется квазиклассическое приближение.

Если внешние поля отсутствуют, то энергия идеального газа равна

$$E = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N} p_i^2; \quad p_i^2 = p_{ix}^2 + p_{iy}^2 + p_{iz}^2$$

и

$$Z = \frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \int e^{-\frac{1}{2mkT}\sum_{i=1}^{N} p_i^2} \prod_{i=1}^{N} (dxdydzdp_x dp_y dp_z)_i. \qquad (16.1)$$

Изменение координат любого атома ограничено пределами объема, где находится газ. Подынтегральная функция быстро убывает с ростом переменных интегрирования p_x, p_y и p_z. Поэтому можно принять, что проекции импульсов изменяются от $-\infty$ до ∞, т. е. возможны любые направления движения атома и любые энергии в пределах от 0 до ∞ (на самом деле изменение энергии частицы ограничено сверху значением полной энергии газа).

В данном случае энергия системы равна сумме энергий отдельных атомов. Поэтому интеграл (16.1) можно представить в виде произведения однотипных интегралов, где интегрирование ведется по координатам и импульсам отдельных частиц:

$$Z = \frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \prod_{i=1}^{N} \int e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} dx_i dy_i dz_i dp_{ix} dp_{iy} dp_{iz}.$$

Учтем также, что координаты и импульсы всех частиц пробегают одни и те же значения. Следовательно, все интегралы-сомножители численно равны, и поэтому

$$Z = \frac{A^N}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}}, \tag{16.2}$$

где

$$A = \int e^{-\frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \tag{16.3}$$

Очевидно, что

$$A = \int_V dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z.$$

Причем

$$\int_V dx dy dz = V.$$

Используя формулу (П. 6), получаем:

$$A = V\,(2\pi mkT)^{3/2}. \tag{16.4}$$

Таким образом, статистическая сумма для идеального газа равна

$$Z = \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}}. \tag{16.5}$$

Для дальнейших вычислений нужен $\ln Z$. С помощью приближенного выражения (П.10) находим:

$$\ln Z \approx N \ln N - N + \ln V^N \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} = N \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{16.6}$$

16.2. Основные термодинамические функции и уравнение состояния идеального газа

Если известен статистический интеграл, то найти термодинамические величины несложно. Применяя формулы (14.12) для энергии, (14.14) для свободной энергии и (14.13) для энтропии, в результате вычислений имеем:

$$U = \frac{3}{2} NkT. \tag{16.7}$$

$$F = -kNT \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \tag{16.8}$$

$$S = kN \ln \frac{Ve^{5/2}}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}. \tag{16.9}$$

Используя термодинамическое соотношение (12.7) для давления газа и формулу (16.8), можно получить уравнение состояния:

$$PV = NkT = \frac{m}{\mu} RT. \tag{16.10}$$

Уместно заметить, что с помощью этого уравнения можно определить постоянную Больцмана k. В самом деле, $R = kN_A$, где R — константа, измеряемая экспериментально, а N_A — постоянная Авогадро.

Согласно выражению (16.9) энтропия идеального газа при $T \to 0$ обращается в бесконечность ($S(0) = -\infty$). Это противоречит наблюдаемым фактам и третьему началу термодинамики. Следовательно, классическая статистика при низких температурах неприменима. В этой области и другие, полученные с помощью (16.1), выражения для термодинамических функций являются неверными.

Совпадение выведенного термического уравнения состояния (16.10) с эмпирическим уравнением Менделеева — Клапейрона является подтверждением статистической теории. С другой стороны, сделанный вывод представляет собой теоретическое обоснование термодинамической формулы уравнения состояния идеального газа.

§ 17. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА—БОЛЬЦМАНА

17.1. Молекула идеального газа как квазинезависимая подсистема

Для решения ряда задач надо знать распределение вероятностей для координат и импульсов отдельных частиц. Рассмотрим одноатомный идеальный газ, состоящий из атомов одного сорта. Искомое распределение получим с помощью классического канонического распределения Гиббса (7.20).

Сначала убедимся в том, что отдельные частицы идеального газа удовлетворяют всем требованиям, предъявляемым к квазинезависимым подсистемам. Энергия газа равна сумме мгновенных значений энергии атомов, так как взаимодействия на расстоянии между атомами нет. Механическое состояние каждой частицы есть движение с не-

которой скоростью в каком-то направлении. Спектр возможных состояний каждого атома не зависит от состояния движения и взаимодействия остальных частиц газа. Он определяется внешними условиями, в число которых входит объем и характеристики действующих на газ внешних полей. Пределы изменения энергии частицы, как и ранее, примем равными нулю и бесконечности. Хаотические столкновения переводят каждую частицу из одного состояния движения в другое. От столкновения до столкновения большую часть времени каждая молекула движется совершенно независимо от всех других частиц.

Если молекулу газа допустимо рассматривать как квазинезависимую подсистему, то распределение для ее координат и проекций импульса можно получить прямым применением канонического распределения к одной частице. Возможность такого способа изучения газа уже была указана ранее в § 7.2.

17.2. Распределение по импульсам и координатам

Рассмотрим наиболее общий случай: идеальный газ находится во внешнем поле. Энергия одной частицы равна

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + U(x, y, z); \; p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2,$$

где $U(x, y, z)$ — потенциальная энергия частицы во внешнем поле. Каноническое распределение (7.20) определяет вероятность того, что координаты и проекции импульса имеют заданные значения. Применяя его к молекуле газа, получаем

$$dW(x,y,z,p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{I} e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z, \qquad (17.1)$$

$$I = \int e^{-\frac{p^2}{2mkT} - \frac{U}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z.$$

Интегрирование по координатам производится по всему объему, занимаемому газом. Пределы изменения проекций импульса полагаем равными $\pm\infty$. Выражение (17.1) называется распределением Максвелла — Больцмана и может быть представлено в виде произведения двух распределений вероятностей: распределения Максвелла для импульсов

$$dW(p_x, p_y, p_z) = A_M e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z, \qquad (17.2)$$

где

$$A_M = \left[\int_{-\infty}^{\infty}\int\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z\right]^{-1},$$

и распределения Больцмана для координат

$$dW(x, y, z) = Be^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dxdydz, \tag{17.3}$$

где

$$B = [\iiint_V e^{-\frac{U(x, y, z)}{kT}} dxdydz]^{-1}.$$

Заметим, что возможность записать распределение Максвелла — Больцмана в виде произведения распределений (17.2) и (17.3) связана физически с независимостью положения частицы в пространстве от состояния ее движения.

Распределение Максвелла универсально, т. е. оно не зависит ни от вида частиц, составляющих газ, ни от наложенных силовых полей (оно справедливо и для неидеального газа). Нормировочный множитель A_M найдем с помощью (16.3) и (16.4):

$$A_M = (2\pi mkT)^{3/2}.$$

17.3. Распределение по скоростям и энергиям

Распределение по импульсам (17.2) легко преобразуется в распределение по скоростям:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z. \tag{17.4}$$

Его можно представить как произведение трех распределений вероятности для проекций скорости:

$$dW(v_x, v_y, v_z) = dW(v_x)\, dW(v_y)\, dW(v_z), \tag{17.5}$$

$$dW(v_\alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_\alpha^2}{2kT}} dv_\alpha;\ \alpha = x;\ y;\ z. \tag{17.6}$$

Формула (17.5) свидетельствует о статистической независимости всех трех проекций скорости.

Как было показано в § 2.2, из распределения (17.4) можно получить распределение для модуля скорости:

$$dW(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv. \tag{17.7}$$

И наконец, если использовать формулу $\varepsilon = \frac{mv^2}{2}$, то можно получить распределение вероятностей для значений энергии свободной частицы:

$$dW(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\,(kT)^{3/2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon. \tag{17.8}$$

Свойства распределений (17.7) и (17.6) обсуждались в § 2.4.

17.4. Распределение молекул по высоте в поле сил тяготения

Познакомимся с двумя частными случаями применения распределения Больцмана. Если $U(x, y, z) = 0$, то

$$dW(x, y, z) = B\,dx\,dy\,dz;\ B = \frac{1}{V}.$$

Следовательно, все положения частицы в пространстве равновероятны.

В однородном поле тяготения вблизи поверхности Земли $U = mgz$ и

$$dW(z) \sim e^{-\frac{mgz}{kT}} dz.$$

Число частиц в объеме, равном 1 см^3, будет изменяться с высотой. Оно должно быть пропорционально плотности вероятности для координаты z:

$$n(z) = n(0) e^{-\frac{mgz}{kT}}. \tag{17.9}$$

Если учесть, что давление газа пропорционально его плотности, то получим барометрическую формулу для изменения давления с высотой

$$P(z) = P(0)\, e^{-\frac{mgz}{kT}}. \tag{17.10}$$

Реальный ход зависимости давления от высоты может отличаться от закона (17.10). Это связано с тем, что атмосфера не находится в равновесном состоянии, она неоднородна по составу; ее температура сложным образом изменяется по мере подъема над поверхностью Земли.

Если проследить за изменением плотности атмосферы на больших высотах, то следует воспользоваться другим выражением для потенциальной энергии:

$$U = -\gamma \frac{mM}{r},$$

где M — масса Земли, а r — расстояние до ее центра. Запишем формулу (17.3) в сферических координатах:

$$dW(r, \Theta, \varphi) = Be^{\frac{\gamma mM}{rkT}} r^2 \sin\Theta dr d\Theta d\varphi. \tag{17.11}$$

Из этого распределения следует, что вероятность обнаружить частицу в сферическом слое толщиной dr на расстоянии r от центра Земли равна

$$dW(r) = B_r\, e^{\frac{\gamma mM}{rkT}} r^2 dr. \tag{17.12}$$

Согласно полученному выражению плотность вероятности для координаты r пропорциональна

$$e^{\frac{\gamma mM}{rkT}} r^2.$$

Она неограниченно возрастает при $r \to \infty$.

Нормировочный множитель, входящий в соотношение (17.12), равен

$$B_r = \left[\int_{R_3}^{R_{\max}} e^{\frac{\gamma m M}{rkT}} r^2 dr \right]^{-1}.$$

Интеграл в этом выражении расходится при $R_{\max} \to \infty$. Это обстоятельство связано с отсутствием статистического равновесия вследствие растекания газа в космическое пространство. С физической точки зрения рассеивание атмосферы становится понятным, если учесть, что среди молекул всегда имеются такие, скорости которых превышают вторую космическую.

Характер полученных результатов не изменится, если учесть непостоянство температуры и состава атмосферы на различных расстояниях от Земли. Можно показать также, что более легкие частицы рассеиваются быстрее тяжелых.

§ 18. НЕИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ

18.1*. Вычисление статистического интеграла для неидеального одноатомного газа

Наличие сил взаимодействия между молекулами реального газа осложняет вычисление статистического интеграла. Обычно расчет производится путем ряда приближений. При этом действительная газовая система описывается какой-нибудь упрощенной моделью. Основные допущения состоят в предположениях о малой плотности и малом радиусе действия сил притяжения между атомами.

Если энергию газа записать как

$$E = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{N} p_i^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_N), \tag{18.1}$$

то статистический интеграл (7.22) можно привести к виду

$$Z = \frac{1}{N!\,(2\pi\hbar)^{3N}} \left[\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right]^N \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \ldots dV_N$$

(см. § 16). Здесь введено обозначение: $dV_i = (dxdydz)_i$.

Интеграл по импульсам нами уже вычислялся. Если использовать формулу (16.4), то

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \ldots dV_N.$$

Вся трудность состоит в расчете оставшегося, так называемого конфигурационного интеграла. Если переменные не разделяются, то даже с помощью ЭВМ интегрирование оказывается невозможным, так как это $3N$-кратный интеграл.

Предположим, что всю потенциальную энергию можно разбить на слагаемые, соответствующие взаимодействиям отдельных пар частиц:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k).$$

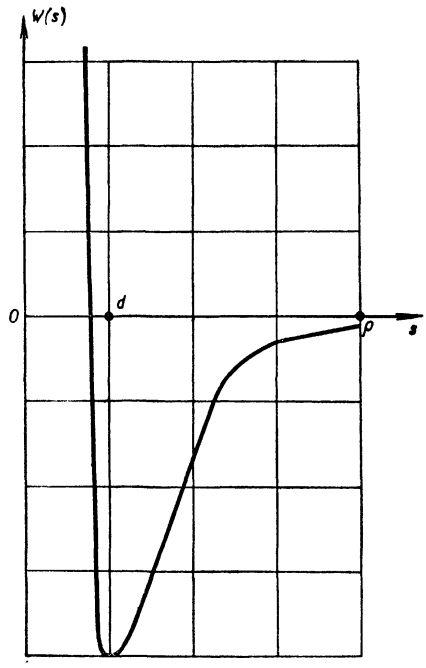

Рис. 25

Далее допустим, что взаимодействие между любыми двумя атомами зависит только от расстояния между ними:

$$U_{ik}(\vec{r}_i, \vec{r}_k) = W(r_{ik}),$$

где $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$.

Функция $W(s)$ одна и та же для всех пар атомов (s — расстояние между их центрами). Примерный ход этой кривой дан на рисунке 25. Отрезок d приблизительно равен сумме радиусов атомов. При $s<d$ происходит взаимное проникновение атомов друг в друга, сопровождающееся деформацией электронных оболочек. При этом возникает отталкивание, предотвращающее дальнейшее сближение. При $s>d$ взаимодействие имеет характер притяжения. Обычно силы взаимодействия частиц быстро убывают с расстоянием, так что при $s > \rho$, где ρ примерно в 3—4 раза больше d, они практически равны нулю.

Точный вид кривой $W(s)$ обычно неизвестен. На практике для представления функции $W(s)$ используется много различных полуэмпирических аналитических выражений. Среди них широко известны потенциал Леннард-Джонса

$$W(s) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{s}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{s}\right)^{6}\right],$$

функция Морзе

$$W(s) = D\left[1 - e^{-a(s-d)}\right]^2$$

и др. (Здесь ε, D, σ, a и d — постоянные, подбираемые по данным эксперимента. $s = d$ есть точка минимума кривой $W(s)$, ε и D — глубина потенциальной ямы, $\sigma = d/2^{1/6}$.)

Для последующих выкладок потенциальную энергию взаимодействия всех атомов удобнее записать в виде однократной суммы:

$$U = \sum_{i,\,k} W(r_{ik}).$$

Суммирование ведется по всем возможным парам атомов. Тогда

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod_{i,\,k} e^{-\frac{W(r_{ik})}{kT}}. \qquad (18.2)$$

Введем вспомогательные функции

$$f_{ik} = e^{-\frac{W(r_{ik})}{kT}} - 1.$$

С их помощью формулу (18.2) можно представить как

$$e^{-\frac{U}{kT}} = \prod_{i,\,k}(1 + f_{ik}) =$$

$$= (1 + f_{12})(1 + f_{13}) \ldots (1 + f_{1,\,N})(1 + f_{23}) \ldots (1 + f_{N-1,\,N}) =$$

$$= 1 + f_{12} + f_{13} + \ldots + f_{1N} + f_{23} + \ldots + f_{N-1,\,N} +$$

$$+ f_{12}f_{13} + \ldots \qquad (18.3)$$

В сумме (18.3) произведениями f_{ik} можно пренебречь. Как легко видеть, величина f_{ik} заметно отлична от нуля, если $r_{ik} < \rho$. В этом интервале функция $W(r_{ik})$ не мала по модулю. Чтобы произведение, например $f_{12}f_{13}$, не было пренебрежимо мало, необходимо одновременное выполнение двух неравенств: $r_{12} < \rho$ и $r_{13} < \rho$. Это означает, что три атома оказались в один момент на небольшом расстоянии друг от друга в пределах сферы радиуса ρ. Если газ достаточно разрежен, то вероятность образования таких групп из трех и более частиц очень мала. Поэтому тройными и большей кратности столкновениями атомов газа можно пренебречь, что и позволяет ограничиться линейными по f_{ik} членами в формуле (18.3). Строгое математическое исследование этого вопроса подтверждает сделанный качественный вывод.

Итак, в силу сказанного с достаточной точностью

$$e^{-\frac{U}{kT}} \approx 1 + \sum_{ik} f_{ik}$$

и

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \ldots dV_N = \int \Big(1 + \sum_{i,\,k} f_{ik}\Big)\, dV_1 dV_2 \ldots dV_N =$$

$$= \int dV_1 dV_2 \ldots dV_N + \sum_{i,\,k} \int f_{ik}\, dV_i\, dV_k \int dV_1 dV_2 \ldots$$

$$\ldots dV_{i-1} dV_{i+1} \ldots dV_{k-1} dV_{k+1} \ldots dV_N. \qquad (18.4)$$

Первый интеграл в (18.4) равен V^N, где V — объем системы. Вследствие полной одинаковости и равноправия всех частиц отдельные слагаемые в сумме по i и k в выражении (18.4) будут численно равны. Из этого следует:

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \ldots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-2} \int f_{ik} dV_i dV_k.$$

Объясним появление множителя $\frac{N^2}{2}$. Число слагаемых в сумме равно числу всевозможных пар частиц. Его можно найти как число сочетаний из N по 2. При $N \gg 1$

$$C_N^2 = \frac{N(N-1)}{2} \approx \frac{N^2}{2}.$$

Для вычисления интеграла от f_{ik} введем сферические координаты

r, θ и φ с центром, помещенным на i-й частице. Они служат для задания положения k-й молекулы относительно i-й.

$$\int f_{ik} dV_i dV_k = \int dV_i \int f_{ik} dV_k = \int dV_i \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi =$$

$$= 4\pi V \int_0^\infty [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr. \qquad (18.5)$$

Последний интеграл в (18.5) зависит от конкретного вида кривой $W(r)$ и не может быть вычислен в общем виде. Введем обозначение:

$$\beta = 4\pi \int_0^\infty [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr. \qquad (18.6)$$

Тогда получаем, во-первых,

$$\int f_{ik}\, dV_i\, dV_k = \beta V,$$

во-вторых,

$$\int e^{-\frac{U}{kT}} dV_1 dV_2 \ldots dV_N = V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} \beta$$

и, в-третьих,

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} V^N \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V}\right). \qquad (18.7)$$

Вычисление статистического интеграла для неидеального газа завершено. Отличие от идеального газа состоит в множителе

$$1 + \frac{\beta N^2}{2V}.$$

Параметр β при заданном законе взаимодействия частиц будет зависеть только от температуры.

18.2. Уравнение состояния реального одноатомного газа

Уравнение состояния реальных газов, предложенное Ван-дер-Ваальсом

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NkT, \qquad (18.8)$$

значительно точнее описывает свойства газов, чем уравнение Менделеева — Клапейрона. Дадим теоретическое обоснование введению поправок a и b.

Сначала учтем, что $\frac{Nb}{V} \ll 1$. Используем приближенную формулу

$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x \quad (|x| \ll 1),$$

с помощью которой уравнение (18.8) можно записать так:

$$P = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NkT}{V} + \frac{N^2bkT}{V^2} - \frac{N^2a}{V^2}. \tag{18.9}$$

Затем выведем термическое уравнение состояния для газа, пользуясь выражением для статистического интеграла (18.7) и термодинамическим соотношением (12.7). Свободная энергия неидеального газа равна

$$F = -kT \ln Z = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} - kT \ln \left(1 + \frac{\beta N^2}{2V}\right).$$

В интеграле (18.6) подынтегральная функция всюду ограничена и отлична от нуля только на малом отрезке вблизи начала координат при $r \leqslant \rho$. Поэтому

$$\int_0^\infty [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr \approx \int_0^\rho [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr = \overline{[e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1]} \frac{1}{3}\rho^3 \sim d^3.$$

Отсюда следует малость величины β.

Если помимо этого мала плотность газа и невелико также общее число частиц в системе, то имеет место неравенство

$$\frac{\beta N^2}{2V} \ll 1.$$

Проведем дальнейший расчет для этого случая. (Существенно, что результат оказывается правильным и для любой массы газа, взятого при той же плотности и температуре. Это связано с аддитивностью свободной энергии и ее специфической зависимостью (13.9) от числа частиц.)

Согласно приближенной формуле

$$\ln (1 + x) \approx x \quad (|x| \ll 1)$$

получаем:

$$F = -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3N}{2}} - kT \frac{\beta N^2}{2V}.$$

На основании (12.7)

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V} - \frac{\beta N^2 kT}{2V^2}. \tag{18.10}$$

Очевидно, что выражения (18.9) и (18.10) совпадут, если

$$\beta = 2\left(\frac{a}{kT} - b\right). \tag{18.11}$$

Если представить формулу (18.6) для β в виде (18.11), то выяснится физический смысл поправок a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса.

По определению

$$\beta = 4\pi \int_0^\infty [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr.$$

Разобьем этот интеграл на два слагаемых:

$$\beta = 4\pi \int_0^d [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr + 4\pi \int_d^\infty [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr. \qquad (18.12)$$

В области, где $r \leqslant d$,

$$e^{-\frac{W(r)}{kT}} \ll 1$$

и

$$4\pi \int_0^d [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr \approx -4\pi \int_0^d r^2 dr = -\frac{4\pi}{3} d^3.$$

Так как d равно удвоенному радиусу молекулы, то первое слагаемое в (18.12) по модулю равно восьмикратному объему атома v_0.

Допустим теперь, что

$$|W(d)| \ll kT. \qquad (18.13)$$

Точка d есть точка минимума потенциальной кривой, при других значениях r $|W(r)| < |W(d)|$. Поэтому $|W(r)| \ll kT$, если $r \geqslant d$. Физический смысл соотношения (18.13) заключается в следующем: предполагается, что силы взаимодействия невелики и их вклад в общую энергию системы значительно меньше, чем от поступательного движения частиц.

В области $r \geqslant d$ примем приближенное соотношение

$$e^{-W(r)/kT} \approx 1 - \frac{W(r)}{kT} = 1 + \frac{|W(r)|}{kT},$$

которое будет достаточно точным в силу неравенства (18.13). Тогда

$$4\pi \int_d^\infty [e^{-\frac{W(r)}{kT}} - 1] r^2 dr \approx \frac{4\pi}{kT} \int_d^\infty |W(r)| r^2 dr.$$

Отсюда

$$b = 4v_0;\ a = 2\pi \int_d^\infty |W(r)| r^2\, dr.$$

Поправка a может быть истолкована следующим образом: выражение

$$\frac{4\pi}{V} \int_d^\infty |W(r)| r^2 dr = \overline{U}_{вз}$$

есть средняя энергия взаимодействия двух молекул, если усреднение производится по всем возможным положениям этих частиц внутри объема, занимаемого газом (расстояния, меньшие d, исключаются из рассмотрения). Добавочное слагаемое в первой скобке уравнения Ван-дер-Ваальса (18.8)

$$\frac{N^2a}{V^2} = \frac{N^2}{2} \cdot \frac{\bar{U}_{вз}}{V} \tag{18.14}$$

есть энергия взаимодействия всех пар молекул, приходящаяся на единицу объема. Добавочное слагаемое (18.14) есть «внутреннее давление» в газе, возникающее за счет притяжения частиц. Именно на столько меньшее давление оказывает реальный газ на стенки сосуда по сравнению с идеальным газом, занимающим тот же объем при той же температуре.

Nb есть учетверенный собственный объем всех молекул, если их представить в виде твердых непроницаемых шариков. Смысл этой поправки заключается в том, что для реальных газов молекулы нельзя рассматривать как материальные точки.

Переход от теоретической формулы (18.9) к обычной форме записи уравнения Ван-дер-Ваальса (18.8) обосновывается в рамках той же приближенной модели. В пределах точности расчета оба выражения дают одни и те же результаты, но формула (18.8) учитывает еще и следующий эффект: при сжатии газа по мере приближения объема к значению Nb давление должно неограниченно возрастать.

Уравнение Ван-дер-Ваальса с большой точностью описывает свойства разреженных газов при достаточно высоких температурах. Но в плотном газе и при температурах, близких к температуре конденсации, это уравнение в количественном отношении неудовлетворительно. Поэтому неоднократно предлагались другие, более точные уравнения состояния реальных газов. Широкое использование уравнения Ван-дер-Ваальса связано, во-первых, с его относительно простой математической структурой, а во-вторых, с тем, что оно качественно правильно передает свойства плотных газов и содержит указания на переход в жидкое состояние и критические явления.

Вне границ применимости используемой модели газа (низкая плотность, высокая температура и т. д.) константам a и b уже нельзя приписывать тот физический смысл, о котором говорилось выше. Это эмпирические постоянные, которые подбираются так, чтобы уравнение (18.10) было более точным. Естественно, что они будут иметь различные значения в разных интервалах плотностей и температур.

§ 19. ТЕОРЕМА О РАВНОМЕРНОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ И КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЁМКОСТИ ГАЗА

19.1. Вывод теоремы из канонического распределения

Из канонического распределения Гиббса для любых классических систем вытекает важное следствие, которое называется (не совсем точно) теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы. На ней базируется классическая теория теплоемкостей газов, жидкостей и твердых тел.

(Мы уже получили выражение (14.11), соответствующее теореме, при расчете энергии идеального газа. Рассмотрим общий случай.)

В наиболее простом варианте теорема применима в тех задачах, где кинетическая энергия системы есть квадратичная форма от обобщенных импульсов:

$$E_k = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f} \alpha_i p_i^2,$$

где α_i — постоянные коэффициенты. Например, для многоатомной молекулы при отсутствии колебаний имеется шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных. Ее кинетическая энергия равна

$$E_k = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \sum_{i=1}^{3} \frac{L_i^2}{2M_i},$$

где m — масса молекулы, M_i — моменты инерции относительно трех главных осей инерции, L_i — соответствующие проекции момента импульса, играющие роль обобщенных импульсов по отношению к обобщенным координатам φ_i — углам вращения вокруг указанных осей.

Требуется доказать, что среднее значение кинетической энергии, приходящееся на любую из рассматриваемых степеней свободы, равно $\frac{kT}{2}$,

т. е.

$$\overline{\varepsilon_i} = \frac{\alpha_i}{2}\overline{p_i^2} = \frac{kT}{2}. \qquad (19.1)$$

Для доказательства воспользуемся классическим каноническим распределением (7.20).

$$dW(q, p) = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma;\ I = \int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma;$$

$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1} \alpha_i p_i^2 + U(q_1, q_2, \ldots, q_f);$$

$$d\Gamma = dq_1 dq_2 \ldots dq_f dp_1 dp_2 \ldots dp_f.$$

Среднее значение ε_i по каноническому распределению равно

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\alpha_i}{2} \frac{\int p_i^2 e^{-E/kT} d\Gamma}{\int e^{-E/kT} d\Gamma}.$$

Интегралы в числителе и знаменателе разобьем на два множителя:

$$\int p_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} d\Gamma^*; \qquad (19.2)$$

$$\int e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma = \int e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i \int e^{-\frac{E}{kT} + \frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} d\Gamma^*; \qquad (19.3)$$

$$d\Gamma^* = dq_1 dq_2 \ldots dq_f dp_1 dp_2 \ldots dp_{i-1} dp_{i+1} \ldots dp_f.$$

Второй множитель в интеграле (19.2) не зависит от p_i и равен аналогичному множителю в интеграле (19.3). Отсюда

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\alpha_i}{2} \frac{\int p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i}{\int e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i}. \qquad (19.4)$$

Подынтегральные функции в интегралах, стоящих в числителе и знаменателе формулы (19.4), быстро убывают с ростом переменной интегрирования p_i. Поэтому пределы интегрирования можно положить равными соответственно $-\infty$ и ∞. Это дает возможность воспользоваться формулами (П. 6) и (П. 7):

$$\int_{-\infty}^{\infty} p_i^2 e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{2kT}{\alpha_i}\right)^{3/2}; \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha_i p_i^2}{2kT}} dp_i = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\alpha_i}}.$$

После подстановки в (19.4) найденных значений интегралов приходим к (19.1).

Итак, средняя кинетическая энергия любой поступательной или вращательной степени свободы молекулы одна и та же и равна $\frac{kT}{2}$. Если потенциальная энергия, связанная с i-й степенью свободы, равна нулю, то этот вывод автоматически переносится на полную механическую энергию поступательной или вращательной степени свободы. Отсюда и произошло название теоремы. Если же потенциальная энергия не равна нулю, то приравнивать к $\frac{kT}{2}$ полную механическую энергию данной степени свободы уже нельзя.

Особый случай представляет собой гармоническое колебательное движение. Если из общего выражения для потенциальной энергии

системы $U(q_1, q_2, \ldots)$ выделяется слагаемое $U_i(q_i)$, относящееся к i-й степени свободы, и оно представляет собой квадратичный член

$$U_i = \frac{1}{2}\beta_i q_i^2;\ \beta_i = \text{const}, \tag{19.5}$$

то

$$\overline{U}_i = \frac{kT}{2}.$$

Действительно, для $\overline{U}_i$ справедливо соотношение

$$\overline{U}_i = \frac{\beta_i}{2I}\int q_i^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma,$$

которое может быть записано в виде $\overline{U}_i = \frac{\beta_i A}{2I}$, где

$$A = \int q_i^2 e^{-\frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} dq_i \int e^{-\frac{E}{kT}+\frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} d\Gamma^{**};$$

$$I = \int e^{-\frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} dq_i \int e^{-\frac{E}{kT}+\frac{\beta_i q_i^2}{2kT}} d\Gamma^{**};$$

$$d\Gamma^{**} = dq_1 dq_2 \ldots dq_{i-1}\, dq_{i+1} \ldots dq_f\, dp_1 dp_2 \ldots dp_f.$$

Далее ход вычислений аналогичен выполненному выше.

Если движение, сопряженное изменению только i-й координаты, представляет собой гармоническое колебание, то соответствующая потенциальная энергия имеет вид (19.5). Отсюда следует, что средняя энергия, приходящаяся на любую колебательную степень свободы, равна kT:

$$\overline{\varepsilon} = \overline{\varepsilon}_k + \overline{U} = kT.$$

Применяя теорему о равномерном распределении энергии к одноатомному идеальному газу и используя уравнение состояния (16.10), приходим к выражению для средней энергии поступательного движения частиц

$$\overline{E} = \frac{3}{2} kNT \tag{19.6}$$

и формуле

$$PV = \frac{2}{3}\overline{E}. \tag{19.7}$$

В школьном курсе физики статистическое толкование температуры как меры интенсивности хаотического движения молекул дают на основании формулы (19.6), указывая, что $\overline{E} \sim T$.

19.2. Некоторые результаты классической теории теплоемкостей и их сравнение с экспериментальными данными

Теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы имеет большой диапазон приложений. Помимо молекул газа, жидкости, твердого тела, ее можно применять и к макроскопическим объектам, например к пылинкам, взвешенным в жидкости или газе. Эта теорема позволяет сразу дать ответы на некоторые вопросы. Если, допустим, газ состоит из смеси тяжелых и легких атомов, то средняя энергия их поступательного теплового движения одна и та же (т. е. $\frac{3}{2}kT$), а отношение средних скоростей обратно пропорционально корню квадратному из отношения масс.

Исходя из доказанной теоремы, нетрудно найти значение теплоемкости многоатомного идеального газа. Пусть молекула обладает тремя поступательными, тремя вращательными и s колебательными степенями свободы. При малых смещениях от положения равновесия все колебания можно считать гармоническими, а колебательно-вращательным взаимодействием пренебречь. Тогда энергия газа равна

$$E = N\bar{\varepsilon} = N\left(\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT + skT\right) = NkT(s+3),$$

а теплоемкость

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = Nk(s+3).$$

Однако экспериментальные значения теплоемкостей не всегда совпадают с теоретическими, найденными с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы. Для двухатомных газов расхождения имеют место при комнатных температурах. В этом случае каждая частица обладает тремя поступательными, двумя вращательными и одной колебательной степенью свободы. Поэтому теория предсказывает значение $C_V = \frac{7R}{2} = 29{,}3\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$, но опыт показывает, что двухатомные газы такой большой теплоемкостью не обладают. Кроме того, реальная теплоемкость зависит от температуры. При охлаждении газа она падает и стремится к $C_V = \frac{5R}{2} = 20{,}9\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$. Это значение теплоемкости имеет газ, состоящий из двухатомных молекул с жесткой связью между атомами, при которой колебания невозможны.

Для твердых тел теорема о равномерном распределении энергии предсказывает постоянную теплоемкость $C_V = 3R = 25{,}0\frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}}$. Но теплоемкость твердых тел зависит от температуры и стремится к нулю при $T \to 0$.

При выводе теоремы о равномерном распределении не делалось каких-либо специальных допущений. Мы лишь считали, что справед-

ливы законы статистической физики и что движение частиц происходит по законам классической механики. Причина расхождений полученных результатов с экспериментальными данными заключается в том, что второе предположение является грубым. Например, учет квантовых особенностей поведения частиц приводит к согласию с опытом даже в простейшей модели твердого тела (см. § 14.4).

§ 20. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОДНОАТОМНЫХ И ДВУХАТОМНЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

20.1. Сведение задачи к вычислению статистической суммы по состоянию одной частицы

Анализ данных о теплоемкости двухатомных газов в § 19.2 показал, что классическая статистика приводит к неверным результатам, — следовательно, для решения этой задачи необходимо воспользоваться формулами квантовой статистики. Как обычно, расчет начинается с вычисления статистической суммы (7.6). Верхний предел для энергии положим равным ∞.

$$Z = \sum_{E=0}^{\infty} \Omega(E)\, e^{-\frac{E}{kT}}. \tag{20.1}$$

Энергию идеального газа можно представить как сумму энергий отдельных частиц, так как между ними нет взаимодействия. Все возможные состояния газовой системы можно получить, перебирая различные состояния отдельных молекул. Поэтому статистическую сумму (20.1) можно представить в виде произведения статистических сумм, относящихся к отдельным частицам. Покажем это на примере системы из двух молекул.

Статистическая сумма записывается в виде

$$Z = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \Omega(\varepsilon)\; e^{\frac{-\varepsilon_1-(\varepsilon-\varepsilon_1)}{kT}}.$$

Если учесть, что

$$\Omega(\varepsilon) = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\varepsilon} \zeta_1(\varepsilon_1)\zeta_2(\varepsilon-\varepsilon_1),$$

получим:

$$Z = \sum_{\varepsilon_1=0}^{\infty} \sum_{\varepsilon_2=0}^{\infty} \zeta_1(\varepsilon_1)\,\zeta_2(\varepsilon_2)\, e^{-\frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{kT}}. \tag{20.2}$$

(В процессе преобразований выполнен переход от суммирования по ε и ε_1 к суммированию по ε_1 и $\varepsilon_2 = \varepsilon - \varepsilon_1$.)

Как следствие одинаковости частиц и условий, в которых они находятся, $\zeta_1(\varepsilon) = \zeta_2(\varepsilon) = \zeta(\varepsilon)$. Кроме того, молекулы обладают одним и тем же спектром уровней энергии. Отсюда вытекают дальнейшие упрощения выражения (20.2):

$$Z = \left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2.$$

Очевидно, что данный результат будет всегда иметь место, если система состоит из двух одинаковых подсистем. Но в квантовой механике молекулы не просто одинаковые, они тождественны, и поэтому невозможно различить состояния системы, отличающиеся перестановкой частиц по квантовым состояниям. Как следствие тождественности частиц действительное число микросостояний системы при заданных значениях энергий ε_1 и ε_2 будет вдвое меньше произведения $\zeta(\varepsilon_1)\zeta(\varepsilon_2)$. Таким образом,

$$Z = \frac{1}{2}\left(\sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2.$$

Обобщение этого выражения на систему из N частиц есть

$$Z = \frac{1}{N!}(Z^*)^N;\ Z^* = \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} \zeta(\varepsilon)\, e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \tag{20.3}$$

Мы видим, что вычисление суммы по состояниям для всей системы в целом сведено к расчету суммы по состояниям одной молекулы (Z^*).

20.2. Разделение теплоемкости на слагаемые, соответствующие поступательному, колебательному и вращательному движению молекулы

В квантовой механике доказывается, что поступательное движение молекулы как целого может быть отделено от внутреннего движения. Причем полная механическая энергия частицы равна сумме энергий этих двух видов движения:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{пост}} + \varepsilon_{\text{внутр}}. \tag{20.4}$$

Соответственно

$$Z^* = Z_{\text{пост}} Z_{\text{внутр}}, \tag{20.5}$$

где

$$\begin{aligned} Z_{\text{пост}} &= \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{\text{пост}}(\varepsilon); \\ Z_{\text{внутр}} &= \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{\text{внутр}}(\varepsilon). \end{aligned} \tag{20.6}$$

В свою очередь энергия внутреннего движения двухатомной молекулы может быть приближенно представлена в виде суммы энергии движения электронов (при закрепленных ядрах), энергии колебаний ядер и энергии вращения молекулы как единого целого.

Основное и первое возбужденное состояния электронной подсистемы

разделены интервалом порядка нескольких электрон-вольт, что соответствует температуре порядка нескольких десятков тысяч градусов. Если ограничиться достаточно низкими температурами, допустимо полагать, что все молекулы находятся в основном (электронном) состоянии. Поскольку нет переходов между различными электронными состояниями, эту часть внутреннего движения можно не принимать во внимание.
Тогда

$$\varepsilon_{\text{внутр}} = \varepsilon_{\text{кол}} + \varepsilon_{\text{вр}}. \tag{20.7}$$

(Это означает также, что с основным энергетическим уровнем совмещено начало шкалы энергий.)

Теперь

$$Z_{\text{внутр}} = Z_{\text{кол}} \cdot Z_{\text{вр}}, \tag{20.8}$$

где

$$\begin{aligned} Z_{\text{кол}} &= \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{\text{кол}}(\varepsilon); \\ Z_{\text{вр}} &= \sum_{\varepsilon=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \Omega_{\text{вр}}(\varepsilon). \end{aligned} \tag{20.9}$$

Собирая вместе все полученные выше данные о статистической сумме, имеем:

$$Z = \frac{1}{N!}(Z_{\text{пост}} Z_{\text{кол}} Z_{\text{вр}})^N. \tag{20.10}$$

Теплоемкость газа определяется по формуле

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

(см. задачу 3.4). Внутренняя энергия вычисляется через статистическую сумму (см. (14.12)):

$$U = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z.$$

Она представляет собой сумму энергий поступательного, колебательного и вращательного движения частиц.

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{кол}} + U_{\text{вр}}. \tag{20.11}$$

Указанные величины определяются соотношениями

$$U_{\text{пост}} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{1}{N!}(Z_{\text{пост}})^N, \tag{20.12}$$

$$U_{\text{кол}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{кол}}, \tag{20.13}$$

$$U_{\text{вр}} = NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{\text{вр}}. \tag{20.14}$$

Соответственно темплоемкость может быть представлена в виде суммы трех величин:

$$C_V = C_{\text{пост}} + C_{\text{кол}} + C_{\text{вр}}, \tag{20.15}$$

где

$$C_{\text{пост}} = \frac{\partial U_{\text{пост}}}{\partial T}; \; C_{\text{кол}} = \frac{\partial U_{\text{кол}}}{\partial T}; \; C_{\text{вр}} = \frac{\partial U_{\text{вр}}}{\partial T}. \tag{20.16}$$

20.3. Вычисление теплоемкости, соответствующей поступательному движению

Уровни энергии поступательного движения квазинепрерывны. Поэтому статистическую сумму $Z_{\text{пост}}$ допустимо заменить интегралом

$$Z_{\text{пост}} = \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\Omega\,(\varepsilon),$$

где $d\Omega\,(\varepsilon)$ — число квантовых состояний, приходящихся на интервал энергии $d\varepsilon$.

Если использовать (4.8), то можно перейти к интегрированию по обобщенным координатам и импульсам:

$$Z_{\text{пост}} = \int e^{-\frac{\varepsilon(q,\,p)}{kT}} \frac{dqdp}{(2\pi\hbar)^f}.$$

Для поступательного движения $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$, $f = 3$. В декартовых координатах это выражение принимает вид

$$Z_{\text{пост}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3}\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dxdydzdp_x dp_y dp_z. \tag{20.17}$$

Как легко видеть, (20.17) отличается от уже вычисленного статистического интеграла (16.3) только множителем. Учитывая (16.4), получаем:

$$Z_{\text{пост}} = \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} V. \tag{20.18}$$

Если бы расчет производился для одноатомного идеального газа, то на этой формуле выкладка была бы закончена, так как у таких частиц нет внутреннего движения (спин в этом параграфе не принимается во внимание). Применяя ранее найденные выражения (20.12), (20.16), (20.18), получаем:

$$C_{\text{пост}} = \frac{3}{2} kN,$$

что совпадает с классическим результатом. Этого следовало ожидать, так как мы пренебрегли дискретностью уровней энергии и некоторыми другими особенностями квантовых систем.

20.4. Вклад в теплоемкость колебаний молекул

При температурах порядка десятков и даже сотен градусов Цельсия колебания молекул являются гармоническими. Поэтому для описания колебательного движения ядер в двухатомной молекуле возьмем в качестве моделирующей системы гармонический осциллятор с частотой ω. Уровни энергии одномерного осциллятора не вырождены, т. е. $\Omega_{\text{кол}}(\varepsilon) = 1$. Значения энергии определяются правилом квантования:

$$\varepsilon_n = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right);\ n = 0,\ 1,\ \ldots$$

Колебательная статистическая сумма равна

$$Z_{\text{кол}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}\left(n+\frac{1}{2}\right)} = e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n}{kT}}.$$

Для вычисления применим формулу суммы бесконечной убывающей геометрической прогрессии и получим:

$$Z_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}}. \tag{20.19}$$

Введем обозначение $\theta = \frac{\hbar\omega}{k}$. Этот параметр называется характеристической температурой для колебаний молекул. Подставляя θ в формулу (20.19), получим:

$$Z_{\text{кол}} = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\theta}{2T}} - e^{-\frac{\theta}{2T}}} = \frac{1}{2\,\mathrm{sh}\,\frac{\theta}{2T}}. \tag{20.20}$$

По формулам (20.13), (20.16), (20.20) находим теплоемкость $C_{\text{кол}}$:

$$C_{\text{кол}} = \frac{kN}{4}\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \frac{1}{\mathrm{sh}^2\frac{\theta}{2T}}. \tag{20.21}$$

Очевидно, что теплоемкость $C_{\text{кол}}$ является сложной функцией от температуры. Исследуем предельные случаи. При $T \gg \theta$ $\mathrm{sh}\,\frac{\theta}{2T} \approx \frac{\theta}{2T}$ и

$$C_{\text{кол}} = kN. \tag{20.22}$$

При $T << \theta$

$$\operatorname{sh}\frac{\theta}{2T} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{\theta}{2T}} \tag{20.23}$$

и

$$C_{\text{кол}} = kN\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta}{T}}.$$

Обратим внимание, что $C_{\text{кол}} = 0$ при $T = 0$.

Для всех молекул значение θ порядка нескольких тысяч градусов. Поэтому при комнатных температурах и ниже колебательная теплоемкость пренебрежимо мала.

20.5. Вращательная теплоемкость. Обсуждение результатов расчета теплоемкости двухатомных газов

Исследуем теперь вращательную теплоемкость. Двухатомная молекула подобна квантовому ротатору с постоянным моментом инерции. (Эта модель верна при малой амплитуде колебаний ядер.) Энергия ротатора принимает дискретный ряд значений:

$$\varepsilon_j = \frac{\hbar^2}{2M} j(j+1); \quad j = 0, 1, 2, \ldots, \tag{20.24}$$

где M — момент инерции относительно центра масс системы. Уровни энергии вырождены, так как при заданной энергии (и моменте импульса) может быть $(2j + 1)$ состояний с различной проекцией момента импульса:

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2MkT}}. \tag{20.25}$$

Введем характеристическую температуру: $\theta = \dfrac{\hbar^2}{2Mk}$. Значения этой величины порядка десятка градусов Кельвина или меньше (за исключением водорода, для которого $\theta = 85$ К).

При $T << \theta$ в сумме (20.25) можно оставить только первые два слагаемых, а остальными пренебречь.

$$Z_{\text{вр}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} \approx 1 + 3e^{-2\frac{\theta}{T}}. \tag{20.26}$$

Если $T \gg \theta$, что обычно и имеет место, уровни энергии можно считать квазинепрерывными, так как интервалы между уровнями оказываются много меньше kT. В этом случае суммирование приближенно заменяется интегрированием:

$$Z_{\text{вр}} \approx \int_0^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta}{T} j(j+1)} dj.$$

Сделаем замену переменных: положим $x = j(j + 1)$.

Тогда

$$Z_{\text{вр.}} = \int_0^\infty e^{-\frac{\theta x}{T}} dx = \frac{T}{\theta}. \qquad (20.27)$$

Вычислим теплоемкость $C_{\text{вр}}$, приняв для статистической суммы $Z_{\text{вр}}$ значение, найденное по формуле (20.27). Используя формулы (20.14), (20.16), (20.27), получаем $C_{\text{вр}} = Nk$, что совпадает с классическим результатом. Напротив, при низких температурах оба подхода — классический и квантовый — расходятся. При $T \ll \theta$ статистическая сумма $Z_{\text{вр}}$ находится из (20.26) и теплоемкость $C_{\text{вр}}$ равна

$$C_{\text{вр}} = 12Nk \left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{-2\frac{\theta}{T}}.$$

При $T \to 0$ вращательная теплоемкость экспоненциально стремится к нулю.

Результаты применения квантовой статистики к двухатомным газам находятся в полном соответствии с экспериментальными данными (см. § 19.2). При комнатных температурах основной вклад в теплоемкость газа дает поступательное и вращательное движения молекулы. При понижении температуры вращательная теплоемкость заметно убывает. Вместе с ней уменьшается и общая теплоемкость газа. При низких температурах все внутренние степени свободы «вымерзают». Двухатомный газ имеет такую же теплоемкость, как одноатомный с той же массой молекул. Повышение температуры сверх значений ~ 300 К должно приводить к росту теплоемкости за счет колебательных степеней свободы. При еще больших температурах для легких молекул на увеличении теплоемкости может сказаться колебательно-вращательное взаимодействие и отклонение колебаний от гармонического закона, которые мы здесь не учитываем.

При очень низких температурах теплоемкость, связанная с поступательным движением, должна убывать. В пределе $T \to 0$ $C_{\text{пост}} = 0$. Из данных § 20.3 это не следует. Поступательная теплоемкость остается все время постоянной. Чтобы получить правильный результат, необходимо более последовательно и строго учитывать квантовые особенности поведения частиц: дискретность квантовых состояний, тождественность частиц, для фермионов — еще и действие принципа Паули. Это будет сделано в следующей главе.

Задачи к главе V

5.1. Вычислить термодинамический потенциал одноатомного идеального газа.

Решение.

Воспользуемся выражением (16.8) для свободной энергии газа:

$$F = -NkT \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Согласно формуле (13.6) химический потенциал равен

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = -kT \ln \frac{V}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \qquad (1)$$

С помощью уравнения Менделеева — Клапейрона перейдем от переменных T, V и N к переменным T и P.

$$\mu = -kT \ln \frac{kT}{P}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Как было показано ранее [см. (13.11)], $G = \mu N$. Отсюда

$$G = -NkT \ln \frac{kT}{P}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

5.2. В вертикальном цилиндрическом сосуде высотой H находится 1 моль одноатомного идеального газа при температуре T. Найти энергию и теплоемкость, учитывая наличие однородного поля тяготения.

Решение.

Потенциальная энергия одной частицы равна $u = mgz$. Используя распределение Больцмана (17.3), найдем ее среднее значение:

$$dW(z) = \text{const}\, e^{-\frac{mgz}{kT}} dz.$$

По общим правилам вычисления средних

$$\bar{u} = \frac{\int_0^H mgze^{-\frac{mgz}{kT}} dz}{\int_0^H e^{-\frac{mgz}{kT}} dz}.$$

Отсюда получаем:

$$\bar{u} = kT - \frac{mgH}{e^{\frac{mgH}{kT}} - 1}.$$

Средняя энергия одной частицы равна $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}_k + \bar{u}$. Первое слагаемое находится с помощью теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы: $\bar{\varepsilon}_k = \frac{3}{2}\kappa T$. Энергия одного моля газа равна

$$E = \bar{\varepsilon} N_A = \frac{5}{2}RT - \frac{mgHN_A}{e^{\frac{mgH}{kT}} - 1},$$

и теплоемкость равна

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{5}{2}R - R\left(\frac{mgH}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{mgH}{kT}}}{(e^{\frac{mgH}{kH}} - 1)^2}.$$

5.3. Найти среднюю энергию электрического диполя $\vec{p}$ во внешнем однородном электрическом поле напряженностью $\vec{E}$.

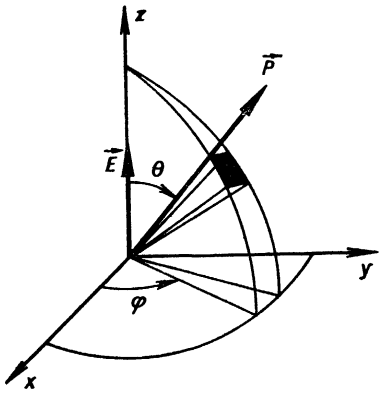

Рис. 26

Р е ш е н и е.

Во внешнем электрическом поле диполь имеет потенциальную энергию $u = -\vec{p}\vec{E} = -pE\cos\theta$, где θ—угол между векторами $\vec{p}$ и $\vec{E}$. Тепловое движение вынуждает диполь изменять направление в пространстве. Согласно распределению Больцмана (17.3) вероятность того, что вектор $\vec{p}$ будет ориентирован в пределах телесного угла $d\omega$, оказывается равной

$$dW = \text{const}\ e^{\gamma\cos\theta}d\omega;\ \gamma = \frac{pE}{Tk};\ d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$$

(рис. 26). Поэтому

$$\overline{u} = -\gamma kT\,\frac{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\cos\theta e^{\gamma\cos\theta}\sin\theta d\theta d\varphi}{\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}e^{\gamma\cos\theta}\sin\theta d\theta d\varphi}.$$

Интегрирование по φ выполняется непосредственно:

$$\overline{u} = -\gamma kT\,\frac{\int_0^{\pi}e^{\gamma\cos\theta}\cos\theta\sin\theta d\theta}{\int_0^{\pi}e^{\gamma\cos\theta}\sin\theta d\theta}.$$

Подставляя $x = \gamma\cos\theta$, получаем:

$$\overline{u} = -kT\,\frac{\int_{-\gamma}^{\gamma}xe^{x}dx}{\int_{-\gamma}^{\gamma}e^{x}dx}.$$

После простых выкладок находим: $\overline{u} = kT(1 - \gamma cth\,\gamma)$.

5.4. Уравнение состояния для неидеального газа имеет вид

$$PV = RT\left(1 + \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \ldots\right).$$

Величины A, B и т. д. называются вириальными коэффициентами. В общем случае это какие-то функции от температуры и объема. Определить два первых вириальных коэффициента для газа Ван-дер-Ваальса.

Р е ш е н и е.

Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса запишем в расчете на 1 моль вещества:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT. \qquad (1)$$

Отсюда

$$PV = RT\left(\frac{V}{V - b} - \frac{a}{RTV}\right).$$

Воспользуемся приближенной формулой:

$$(1 - x)^{-1} \approx 1 + x + x^2\ (|x| \ll 1). \qquad (2)$$

Получаем:

$$PV = RT\left(1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \ldots - \frac{a}{RTV}\right)$$

и

$$A = b - \frac{a}{RT};\ B = b^2.$$

5.5. Найти внутреннюю энергию газа Ван-дер-Ваальса.

Р е ш е н и е.

В задаче 4.4 было показано, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

Интегрируя это равенство, получаем:

$$U = -\frac{a}{V} + f(T).$$

Произвольная функция $f(T)$ легко определяется, если принять во внимание, что в пределе $a \to 0$ мы должны получить энергию идеального газа.
Отсюда следует:

$$U = \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V}.$$

5.6. Найти разность теплоемкостей $C_p - C_V$ для газа Ван-дер-Ваальса с точностью до линейных членов по значениям поправок a и b.

У к а з а н и е. Использовать результаты решения задач 3.4 и 4.4 а также приближенную формулу (2) из задачи (5.4).

О т в е т.

$$C_P - C_V = R\left(1 + \frac{2a}{RTV}\right).$$

5.7. Вычислить коэффициенты α_p, β_T и k_V для газа Ван-дер-Ваальса с точностью до линейных членов по значениям поправок a и b.

О т в е т.

$$\alpha_p = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{2a}{RTV}\right);\ \beta_T = \frac{1}{p}\left(1 - \frac{b}{V} + \frac{a}{PV^2}\right);$$

$$k_V = \frac{1}{T}\left(1 + \frac{a}{RTV}\right).$$

У к а з а н и е. Воспользоваться данными задачи 3.3.

5.8. Вычислить химический потенциал двухатомного идеального газа.

Р е ш е н и е.

Свободная энергия термодинамической системы определяется соотношением

$$F = -kT \ln Z.$$

Учитывая (20.10), запишем ее в виде

$$F = F_{\text{пост}} + F_{\text{кол}} + F_{\text{вр}},$$

где

$$F_{\text{пост}} = -kT \ln \frac{Z_{\text{пост}}^N}{N!};\ F_{\text{кол}} = -NkT \ln Z_{\text{кол.}};$$

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln Z_{\text{вр}}.$$

Статистические суммы $Z_{\text{пост}}$, $Z_{\text{кол}}$ и $Z_{\text{вр}}$ для двухатомного газа были уже вычислены в § 20. Используя (20.18) и приближенную формулу (П. 10), имеем:

$$F_{\text{пост}} = -NkT \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Точно так же из (20.19) следует:

$$F_{\text{кол}} = NkT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) + \frac{N\hbar\omega}{2}.$$

Затем с помощью (20.27) находим:

$$F_{\text{вр}} = -NkT \ln \frac{2MkT}{\hbar^2}.$$

В итоге

$$F = -NkT \left\{ \ln \frac{Ve}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) + \ln \frac{2MkT}{\hbar^2} - \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\}.$$

Дифференцируя свободную энергию по числу частиц N, определяем химический потенциал как функцию переменных T, V и N:

$$\mu = -kT \left\{ \ln \frac{V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) + \ln \frac{2MkT}{\hbar^2} - \frac{\hbar\omega}{2kT} \right\}.$$

Производная от свободной энергии по объему дает давление газа:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = \frac{NkT}{V}.$$

(Обратим внимание, что термическое уравнение состояния такое же, как для одноатомного газа.) В заключение найдем химический потенциал как функцию температуры и давления:

$$\mu = kT \ln P + f(T); \tag{2}$$

$$f(T) = -\frac{7}{2} kT \ln kT + kT \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}\right) - kT \ln \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \frac{2M}{\hbar^2} + \frac{\hbar\omega}{2}.$$

Глава VI
КВАНТОВАЯ СТАТИСТИКА ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

§ 21. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ И БОЗЕ

21.1. Учет тождественности частиц в статистической физике

В данном курсе изложение основ статистической теории велось с учетом квантовых свойств частиц. Например, дискретность уровней энергии отражена в формуле канонического распределения (7.16). Другие стороны квантового описания скрыты в общем понятии числа состояний системы. В частности, для расчета этой величины необходимо учитывать тождественность частиц.

Согласно принципам квантовой механики частицы одного сорта (элементарные частицы, атомы, молекулы) не просто одинаковы по своим свойствам, они совершенно не отличимы друг от друга. Как следствие, два состояния системы, различающиеся только перестановкой частиц по допустимым для них (одночастичным) состояниям, тоже оказываются не отличимыми одно от другого. Их необходимо принимать за одно состояние системы в целом. Принципиально неверно было бы утверждать, что в системе тождественных частиц частица A имеет набор квантовых чисел α, а частица B — набор β. Можно говорить лишь о таком состоянии системы, в котором одна из общего числа частиц имеет состояние α, а другая β, без всякой конкретизации, к какой из частиц квантовые числа α и β относятся.

В классической механике, несмотря на одинаковость частиц, имеется принципиальная возможность различения их по траектории движения. Поэтому в классической статистике было бы непоследовательно учитывать тождественность частиц. Но в том-то и дело, что классическая физика не существует самостоятельно, а является предельным случаем квантовой. В квантовой статистике тождественность частиц всегда предполагается и нет никаких затруднений для того, чтобы учесть ее во всех полученных ранее соотношениях. Именно в силу полной неразличимости частиц в квазиклассическую формулу (7.22) введен множитель $\frac{1}{N!}$.

Квантовые частицы делятся, как известно, на фермионы — частицы с полуцелым спином — и бозоны — частицы с нулевым или целым спином. Помимо силового взаимодействия в системах, состоящих из одинаковых частиц, имеет место своеобразное взаимное влияние их друг на друга, связанное с тождественностью. Это так называемые обменные эффекты. В частности, принцип Паули запрещает

двум фермионам одного и того же сорта находиться в одном и том же квантовом состоянии. Наличие обменных взаимодействий не позволяет также применять каноническое распределение к отдельным бозонам, как это делалось с частицами в классической статистике. В системе одинаковых бозонов наименьшей квазинезависимой подсистемой может быть совокупность всех частиц, находящихся в одном и том же квантовом состоянии.

21.2. Распределение Ферми

Равновесное состояние идеального газа будет полностью заданным, если для каждого одночастичного состояния α указать число частиц n_α, в нем находящихся. Разумеется, речь идет о среднем значении $\bar{n}_\alpha$, так как в условиях беспорядочного взаимодействия N атомов газа значения n_α все время изменяются.

Для вычисления $\bar{n}_\alpha$ удобно использовать большое каноническое распределение Гиббса, применив его к подсистеме, состоящей из всех атомов газа, находящихся в квантовом состоянии α. Остальная масса газа образует термостат. Вероятность того, что данная подсистема имеет n частиц и энергию ε, равна

$$W(\varepsilon, n) = \frac{\Omega(\varepsilon, n)\, e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}{\sum\limits_{\varepsilon}\sum\limits_{n} \Omega(\varepsilon, n)\, e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}}.$$

Так как все частицы в состоянии α имеют одну и ту же энергию ε_α, энергия данной подсистемы определяется числом частиц n.

$$\varepsilon = n\varepsilon_\alpha. \tag{21.1}$$

Кроме того, безразлично, какие именно n частиц из N возможных входят в исследуемую подсистему. Каждому набору из n атомов в силу тождественности частиц соответствует одно и только одно состояние подсистемы. Поэтому $\Omega(\varepsilon, n) = \Omega(n) = 1$. Отсюда следует:

$$W(\varepsilon, n) = W(n) = \frac{e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}}{\sum\limits_{n} e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}}. \tag{21.2}$$

Для расчета $\bar{n}_\alpha$ воспользуемся формулой (15.7). Согласно (21.2) большая статистическая сумма имеет вид

$$\Phi = \sum_{n} e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n}.$$

Поэтому

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT} n} \tag{21.3}$$

или

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_n x^n; \; x = e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}. \tag{21.4}$$

Для вычисления суммы в формуле (21.4) требуется знать пределы изменения числа частиц в подсистеме. Наименьшее значение n есть нуль. Наибольшее значение зависит от того, из каких частиц (фермионов или бозонов) состоит газ.

Если частицы, составляющие идеальный газ, являются фермионами, то в каждом квантовом состоянии может быть не более одной частицы. Поэтому

$$\bar{n}_\alpha = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \sum_{n=0}^{1} x^n = kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln \left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}\right)$$

и

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} + 1}. \tag{21.5}$$

Полученная формула называется распределением Ферми.

21.3. Распределение Бозе

Для бозонов число частиц в любом состоянии неограниченно: $n_{\max} = N$. Если $N >> 1$, то можно положить при расчете $n_{\max} = \infty$. (Сумма $\sum_{n=0}^{\infty} x^n$ сходится только в том случае, если $x < 1$. Поскольку $\varepsilon_\alpha > 0$, для этого необходимо, чтобы $\mu \leqslant 0$. Далее мы увидим, что это условие всегда выполняется. Вклад членов с очень большими n оказывается пренебрежимо малым.) Тогда ряд в (21.4) обращается в бесконечную геометрическую прогрессию с начальным членом 1 и знаменателем x:

$$\sum_{n=0}^{\infty} x^n = \frac{1}{1 - x} = \frac{1}{1 - e^{\frac{\mu - \varepsilon_\alpha}{kT}}}.$$

Отсюда

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} - 1}. \tag{21.6}$$

Полученная формула называется распределением Бозе.

Часто вместо $\overline{n}_\alpha$ используют число частиц $n(\varepsilon_\alpha)$, имеющих заданное значение энергии ε_α. Для определения $n(\varepsilon_\alpha)$ достаточно $\overline{n}_\alpha$ умножить на число квантовых состояний $\zeta(\varepsilon_\alpha)$, соответствующих энергии ε_α (кратность вырождения или статистический вес энергетического уровня ε_α), потому что для всех $\zeta(\varepsilon_\alpha)$ состояний $\overline{n}_\alpha$ одно и то же.

$$n(\varepsilon_\alpha) = \overline{n}_\alpha \zeta(\varepsilon_\alpha).$$

В практических расчетах обычно используется не само число $n(\varepsilon_\alpha)$, а $dn(\varepsilon)$ — число частиц с энергиями от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Если интервал $d\varepsilon$ достаточно мал, то

$$dn(\varepsilon) = \frac{d\zeta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}, \qquad (21.7)$$

где знак «+» относится к распределению Ферми, а знак «—» — к распределению Бозе. Здесь $d\zeta(\varepsilon)$ — число квантовых состояний одной частицы в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$. При этом предполагается, что уровни энергии расположены настолько тесно, что энергия — почти непрерывная величина.

В связи с резкими различиями в свойствах газов, состоящих из фермионов и бозонов, иногда говорят, что они подчиняются двум разным квантовым статистикам. Бозоны — статистике Бозе — Эйнштейна, а фермионы — статистике Ферми — Дирака. Указанные статистики отличаются законом распределения частиц по квантовым состояниям [см. (21.5) и (21.6)].

21.4*. Вывод распределений Ферми и Бозе из условия максимума энтропии

В дополнение к пп. 2 и 3 настоящего параграфа рассмотрим еще один способ вывода распределений Ферми и Бозе. Допустим, что какая-то масса одноатомного идеального газа находится в сосуде, объем которого постоянен, и что внешние поля отсутствуют. Обозначим через n_i число частиц в i-м квантовом состоянии. Квантовые состояния разобьем на группы по значению энергии. Энергия всех частиц в α-й группе равна ε_α, в эту группу входят g_α состояний и N_α частиц.

Пусть значения чисел N_α заданы. Подсчитаем, каким числом способов можно осуществить данное распределение частиц по энергиям. Произведем расчет сначала для бозонов, а потом для фермионов.

Частицы тождественны, поэтому безразлично, какие из них попадут в то или иное состояние. Число частиц в любом состоянии ничем не ограничено.

Рассмотрим сначала отдельно α-ю группу. При фиксированном значении N_α можно многими способами распределить частицы по g_α состояниям. Каждое распределение отвечает определенному микро-

состоянию выделенной подсистемы. Расчет числа состояний математически эквивалентен решению следующей задачи: «Сколькими способами можно разложить N_α шаров по g_α ящикам, считая все шары одинаковыми и неотличимыми друг от друга?» Ответ задачи такой:

$$\Omega_\alpha = \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha!\,(g_\alpha - 1)!}$$

(см. «Приложение»).

Каждая энергетическая группа представляет собой квазинезависимую подсистему, которая может находиться в Ω_α различных микросостояниях (при определенном значении N_α). Полное число микросостояний газовой системы при заданных для всех групп числах N_α равно произведению значений Ω_α.

$$\Omega = \prod_\alpha \Omega_\alpha = \prod_\alpha \frac{(N_\alpha + g_\alpha - 1)!}{N_\alpha!\,(g_\alpha - 1)!} \qquad (21.1^*)$$

Иной ответ для этой величины получается в случае системы, состоящей из фермионов. В силу принципа Паули в каждом квантовом состоянии может быть не более одной частицы. Это следует учесть при нахождении Ω_α. Ставится задача определения числа способов, которыми можно разложить N_α одинаковых шаров по g_α ящикам так, чтобы ни в одном ящике не было более одного шара. При этом предполагается, что всегда $g_\alpha \geqslant N_\alpha$. Ответ этой задачи такой

$$\Omega_\alpha = \frac{g_\alpha!}{N_\alpha!\,(g_\alpha - N_\alpha)}$$

(см. «Приложение»). Поэтому полное число микросостояний для фермионного газа в целом при определенном распределении частиц по энергиям равно

$$\Omega = \prod_\alpha \Omega_\alpha = \prod_\alpha \frac{g_\alpha}{N_\alpha!\,(g_\alpha - N_\alpha)!}. \qquad (21.2^*)$$

Теперь выведем распределение Бозе. Для этого найдем с помощью формулы Больцмана (6.10) энтропию бозонного газа. Статистический вес состояния с некоторым распределением частиц по энергиям выражается формулой (21.1*). Тогда энтропия равна

$$S = k \ln \Omega = k \sum_\alpha \{ \ln (g_\alpha + N_\alpha - 1)! - \ln N_\alpha! - \ln (g_\alpha - 1)! \}.$$

Допустим, что все $N_\alpha \gg 1$ и все $g_\alpha \gg 1$. Тогда можно воспользоваться приближенной формулой (П. 10) и упростить выражение для энтропии. Получаем:

$$S = k \sum_\alpha \{(N_\alpha + g_\alpha) \ln (N_\alpha + g_\alpha) - N_\alpha \ln N_\alpha - g_\alpha \ln g_\alpha\}. \qquad (21.3^*)$$

Нашей целью является нахождение распределения частиц по энергиям в равновесном состоянии системы. В этом состоянии энтропия максимальна. Будем искать максимум функции $S(N_1, N_2, \ldots)$

при двух дополнительных условиях, вытекающих из законов сохранения энергии системы и числа частиц:

$$\sum_{\alpha} N_\alpha = N; \quad \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha N_\alpha = E. \tag{21.4*}$$

Условием экстремума является равенство $\delta S = 0$. Продифференцируем (21.3*) по N_α и результат приравняем нулю:

$$\sum_{\alpha} \{ \ln (N_\alpha + g_\alpha) - \ln N_\alpha \} \delta N_\alpha = 0, \tag{21.5*}$$

причем

$$\sum_{\alpha} \delta N_\alpha = 0; \quad \sum_{\alpha} \varepsilon_\alpha \delta N_\alpha = 0. \tag{21.6*}$$

Если бы все приращения δN_α были независимыми, то значения N_α можно было бы найти, приравнивая нулю коэффициенты при δN_α в соотношении (21.5*). Однако нужно учесть ограничения, накладываемые на изменения δN_α равенствами (21.6*). Для этого первое из них умножим на произвольную постоянную γ, а второе — на β и сложим с равенством (21.5*). Получаем:

$$\sum_{\alpha} \left\{ \ln \frac{N_\alpha + g_\alpha}{N_\alpha} + \gamma + \beta\varepsilon_\alpha \right\} \delta N_\alpha = 0, \tag{21.7*}$$

где все δN_α можно считать независимыми. Приравнивая нулю коэффициенты при δN_α в (21.7*), находим:

$$N_\alpha = \frac{g_\alpha}{e^{-\gamma - \beta\varepsilon_\alpha} - 1}. \tag{21.8*}$$

Среднее число частиц, приходящееся на одно квантовое состояние, равно

$$\bar{n}_\alpha = \frac{N_\alpha}{g_\alpha} = \frac{1}{e^{-\gamma - \beta\varepsilon_\alpha} - 1}. \tag{21.9*}$$

Это и есть распределение Бозе.

Аналогично выводится распределение Ферми. Запишем выражение для энтропии фермионного газа. Согласно формулам (6.10) и (21.2*)

$$S = k \sum_{\alpha} \{ \ln g_\alpha! - \ln N_\alpha! - \ln (g_\alpha - N_\alpha)! \}.$$

Если выполняются неравенства $g_\alpha \gg 1$, $N_\alpha \gg 1$ и $g_\alpha \gg N_\alpha$, то с достаточной точностью

$$S = k \sum_{\alpha} \{ g_\alpha \ln g_\alpha - N_\alpha \ln N_\alpha - (g_\alpha - N_\alpha) \ln (g_\alpha - N_\alpha) \}. \tag{21.10*}$$

Как и в других случаях, сумма берется по всем допустимым значениям энергии частицы.

Для нахождения равновесных значений N_α дифференцируем (21.10*) по N_α и приравниваем результат нулю.

$$\sum_{\alpha} \{\ln (g_\alpha - N_\alpha) - \ln N_\alpha\} \delta N_\alpha = 0. \qquad (21.11^*)$$

Чтобы учесть условия (21.4*) и следующие из них требования (21.6*), умножим равенства (21.6*) на произвольные постоянные γ и β и сложим с (21.11*).

$$\sum_{\alpha} \{\ln (g_\alpha - N_\alpha) - \ln N_\alpha + \gamma + \beta\varepsilon_\alpha\} \delta N_\alpha = 0.$$

Отсюда следуют значения чисел N_α, при которых достигается максимум энтропии фермионного газа:

$$N_\alpha = \frac{g_\alpha}{e^{-\gamma-\beta\varepsilon_\alpha} + 1}. \qquad (21.12^*)$$

В этом случае среднее число частиц, приходящихся на одно квантовое состояние, таково:

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{-\gamma-\beta\varepsilon_\alpha} + 1}. \qquad (21.13^*)$$

Мы получили распределение Ферми.

Остается установить физический смысл постоянных γ и β в распределениях (21.9*) и (21.13*). Их числовые значения определяются из условий нормировки (21.4*):

$$\sum_{\alpha} \frac{g_\alpha}{e^{-\gamma-\beta\varepsilon_\alpha} \pm 1} = N; \quad \sum_{\alpha} \frac{\varepsilon_\alpha g_\alpha}{e^{-\gamma-\beta\varepsilon_\alpha} \pm 1} = E, \qquad (21.14^*)$$

где знак «+» относится к газу фермионов, а «—» — к бозонному газу[1].

Запишем выражение для энтропии Бозе — газа в состоянии равновесия. Для этого подставим значения N_α из (21.8*) в (21.3*).

$$S = k\sum_{\alpha} \left\{ \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha - 1} - \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} \ln \frac{g_\alpha}{x_\alpha - 1} - g_\alpha \ln g_\alpha \right\};$$

$$x_\alpha = e^{-\gamma-\beta\varepsilon_\alpha}.$$

После простых преобразований формула для энтропии приводится к виду

$$S = k\sum_{\alpha} \left\{ -\frac{(\gamma + \beta\varepsilon_\alpha) g_\alpha}{x_\alpha - 1} - g_\alpha \ln \left(1 - \frac{1}{x_\alpha}\right) \right\}.$$

Учитывая равенства (21.14*), получаем:

$$S = -k\gamma N - k\beta E - k\sum_{\alpha} g_\alpha \ln (1 - e^{\gamma+\beta\varepsilon_\alpha}).$$

---

[1] Далее используется метод, взятый из кн.: Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. — М.: 1972.

Аналогично для газа Ферми, воспользовавшись соотношениями (21.10*) и (21.12*), имеем:

$$S = k\sum_\alpha \left\{ g_\alpha \ln g_\alpha - \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} \ln \frac{g_\alpha}{x_\alpha + 1} - \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \ln \frac{g_\alpha x_\alpha}{x_\alpha + 1} \right\} =$$

$$= k\sum_\alpha \left\{ -\frac{(\gamma + \beta\varepsilon_\alpha) g_\alpha}{x_\alpha + 1} + g_\alpha \ln\left(1 + \frac{1}{x_\alpha}\right) \right\} =$$

$$= -k\gamma N - k\beta E + k\sum_\alpha g_\alpha \ln (1 + e^{\gamma + \beta\varepsilon_\alpha}).$$

Обе формулы для энтропии квантовых идеальных газов запишем в виде одного соотношения:

$$S = -k\gamma N - k\beta E \pm \sum_\alpha g_\alpha \ln (1 \pm e^{\gamma + \beta\varepsilon_\alpha}), \qquad (21.15^*)$$

где знак «+» соответствует фермионам, а «—» — бозонам.

Теперь вычислим производные от энтропии $\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V}$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V}$. Как показывают индексы, при дифференцировании независимыми переменными, описывающими состояние газа, считаются β, γ и V. Последний параметр не представлен в формуле (21.15*) явно, но от него зависят уровни энергии ε_α и кратность их вырождения g_α. Постоянство объема означает неизменность этих величин. В результате вычисления имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} = -kN - k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} \pm$$

$$\pm k \sum_\alpha \frac{g_\alpha (\pm e^{\gamma + \beta\varepsilon_\alpha})}{1 \pm e^{\gamma + \beta\varepsilon_\alpha}} \qquad (21.16^*)$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V}, \qquad (21.17^*)$$

так как последнее слагаемое в (21.16*) равно kN.
Точно так же имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} - kE - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} \pm$$

$$\pm \sum_\alpha \frac{g_\alpha (\pm \varepsilon_\alpha e^{\gamma + \beta\varepsilon_\alpha})}{1 \pm e^{\gamma + \beta\varepsilon_\alpha}} \qquad (21.18^*)$$

или

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} = -k\gamma \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} - k\beta \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V}, \qquad (21.19^*)$$

так как последнее слагаемое в (21.18*) равно kE.

Умножая (21.17*) на $d\gamma$, а (21.19*) на $d\beta$ и складывая полученные выражения, находим, что

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial S}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} d\beta = -\gamma k\left[\left(\frac{\partial N}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial N}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} d\beta\right] - \\ - \beta k\left[\left(\frac{\partial E}{\partial \gamma}\right)_{\beta, V} d\gamma + \left(\frac{\partial E}{\partial \beta}\right)_{\gamma, V} d\beta\right]$$

или

$$dS_{(V)} = -k\gamma dN_{(V)} - k\beta dE_{(V)}. \qquad (21.20^*)$$

Сравним найденное соотношение (21.20*) с основным термодинамическим равенством (13.3). Применим его к изохорическому процессу. При этом следует отождествить энергию E с внутренней энергией системы U.

$$dS_{(V)} = -\frac{\mu}{T} dN_{(V)} + \frac{1}{T} dU_{(V)}.$$

Сравнение показывает, что

$$\gamma = \frac{\mu}{kT}; \quad \beta = -\frac{1}{kT}.$$

Окончательно распределения Ферми и Бозе примут вид

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu}{kT}} \pm 1}, \qquad (21.21^*)$$

где опять-таки знак «+» относится к фермионам, а «—» — к бозонам.

В связи с резким различием в свойствах фермионного и бозонного газов иногда говорят, что они подчиняются двум разным квантовым статистикам. Бозоны — статистике Бозе — Эйнштейна, а фермионы — статистике Ферми — Дирака. Указанные статистики отличаются законом распределения частиц по квантовым состояниям. Этот закон выражается формулой (21.21*) с тем или иным знаком перед единицей в знаменателе.

В практических расчетах часто используется величина $dn(\varepsilon)$ — число частиц с энергиями от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$. Если интервал $d\varepsilon$ достаточно мал, то

$$dn(\varepsilon) = \frac{d\xi(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}, \qquad (21.22^*)$$

где $d\xi(\varepsilon)$ — число квантовых состояний одной частицы в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$. Знак «+» относится к фермионному газу, знак «—» — к бозонному газу. При использовании формулы (21.22*) предполагается, что уровни энергии расположены настолько близко друг к другу, что энергия — почти непрерывная величина.

21.5. Распределение Больцмана и критерий вырождения газа

Если выполняется неравенство $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$,

то

$$\overline{n}_\alpha \approx e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}. \tag{21.8}$$

Это соотношение называется распределением Больцмана. С помощью формулы (21.7) запишем его в другом виде

$$dn(\varepsilon) = e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}} d\zeta(\varepsilon). \tag{21.9}$$

Распределение (21.8) является квантовым аналогом классического распределения Максвелла — Больцмана (17.1) и, по сути дела, совпадает с ним. (Переход от (21.9) к (17.1) выполнен в решении задачи 6.2.)

Для выяснения критерия применимости формулы (21.8) вычислим химический потенциал μ. Его можно найти из условия нормировки

$$N = \int_0^\infty dn(\varepsilon).$$

После подстановки получаем выражение

$$N = e^{\frac{\mu}{kT}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\zeta(\varepsilon).$$

Отсюда

$$\mu = -kT \ln \frac{1}{N} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\zeta(\varepsilon).$$

Для вычисления интеграла обратимся к формуле (4.12) для $d\zeta(\varepsilon)$.

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\zeta(\varepsilon) = \frac{\xi m^{3/2} V}{\pi^2 \hbar^2 \sqrt{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon.$$

Используя (П. 9), находим:

$$\int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\zeta(\varepsilon) = \xi V \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

Отсюда следует равенство

$$e^{-\frac{\mu}{kT}} = \frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \tag{21.10}$$

Если

$$\frac{\xi V}{N} \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \gg 1, \tag{21.11}$$

то законно применение распределения Максвелла — Больцмана. Напротив,
при

$$\frac{\xi V}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \approx 1$$

будут заметны отступления от законов классического идеального газа (например, не выполняется уравнение Менделеева — Клапейрона). Такое изменение свойств газа вследствие квантовых особенностей поведения частиц называется вырождением. При

$$\frac{\xi V}{N}\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \ll 1$$

вырождение становится сильным, что означает полную неприменимость классической статистики. Такая ситуация может иметь место по следующим причинам: а) большая плотность газа $\left(\frac{N}{V}\text{ велико}\right)$, б) малая масса частиц, в) низкая температура, г) любое сочетание указанных выше факторов. Оценки показывают, например, что водород остается практически невырожденным вплоть до температуры конденсации (20—30 К), в то время как электронный газ в металлах вырождается при температурах ниже 20 000 — 30 000 К.

Выясним теперь физический смысл критерия (21.11). Если он выполняется, то все числа $\bar{n}_\alpha \ll 1$, как это следует из формулы (21.8). Отсюда видно, что полное число квантовых состояний, допустимых для каждой частицы, значительно больше числа частиц ($\bar{n}_\alpha$ равно по порядку величины N, деленному на число одночастичных состояний). Большинство состояний оказывается незанятыми. Если в подавляющем большинстве состояний частиц нет или имеется только одна частица, то различие между идеальными Ферми-газом и Бозе-газом исчезает.

Высокие температуры означают достаточно большие средние энергии частиц. Если при этом частицы имеют большие массы, объем, занимаемый газом, достаточно велик и мала плотность, то создаются условия, при которых движение частиц оказывается близким к классическому. При этом распределение (21.8) фактически совпадает с распределением Максвелла классической статистической физики. (Заметим также, что если все частицы находятся в различных квантовых состояниях, то для учета тождественности частиц достаточно ввести в статистическую сумму (7.22) для идеального газа множитель $1/N!$.)

§ 22*. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ КВАНТОВЫХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ

22.1*. Энергия и химический потенциал

Для квантовых идеальных газов две термодинамические функции — энергия системы U и химический потенциал μ — находятся непо-

средственно из распределений Ферми или Бозе. Для этого используются условия нормировки:

$$N = \sum_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} n(\varepsilon_{\alpha}); \quad U = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \bar{n}_{\alpha} = \sum_{\varepsilon_{\alpha}} \varepsilon_{\alpha} n(\varepsilon_{\alpha}),$$

где суммы берутся либо по всем допустимым квантовым состояниям α, либо по всем возможным для одной частицы энергиям ε_{α}.

Как правило, уровни энергии можно считать квазинепрерывными. Применяя формулу (21.7), получим:

$$N = \int dn(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{a\zeta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}$$

и

$$U = \int \varepsilon\, dn(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon d\zeta(\varepsilon)}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}.$$

(Напомним, что знак «+» относится к газу фермионов, а «—» — к газу бозонов.) Без ущерба для точности расчета энергия частицы считается изменяющейся в пределах от 0 до ∞. Для одноатомного газа $d\xi(\varepsilon)$ вычисляется по формуле (4.12). Тогда

$$N = aV \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}, \tag{22.1}$$

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}, \tag{22.2}$$

где

$$a = \frac{\xi m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3 \sqrt{2}}. \tag{22.3}$$

Соотношение (22.1) неявно задает μ как функцию V, T и N. В свою очередь формула (22.2) определяет энергию системы как функцию от V, T и μ. Переход к другим термодинамическим потенциалам затруднен тем обстоятельством, что интегралы (22.1) и (22.2) не берутся в конечных аналитических выражениях. Эта особенность была бы менее существенна, если бы имелась термодинамическая функция, характеристическая в переменных V, T и μ. Но такой функцией как раз является большой термодинамический потенциал Гиббса (13.14). Рассмотрим, как вычисляется эта величина.

22.2*. Большой термодинамический потенциал

Согласно (13.18)

$$N = -\left(\frac{\partial \Upsilon}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$

Отсюда

$$\Upsilon = -\int_{-\infty}^{\mu} N\ (V,\ T,\ \mu)\ d\mu. \tag{22.4}$$

Нижний предел выбран в соответствии с тем, что при $\mu = -\infty$ $N = 0$ и $U = 0$. (Это видно из выражений (22.1) и (22.2).) Если в системе частицы отсутствуют, то в согласии с определением (13.15) $\Upsilon = 0$.

Подставим в формулу (22.4) значение N, взятое из (22.1):

$$\Upsilon = -aV \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon}\ d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}.$$

Изменим порядок интегрирования по переменным μ и ε:

$$\Upsilon = -aV \int_{0}^{\infty} \sqrt{\varepsilon}\ d\varepsilon \int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}.$$

Замечая, что

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} = \pm\, kT \frac{\partial}{\partial \mu} \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right),$$

имеем:

$$\int_{-\infty}^{\mu} \frac{d\mu}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} = \pm\, kT \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right).$$

Тогда

$$\Upsilon = \mp\, aVkT \int_{0}^{\infty} \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right) \sqrt{\varepsilon}\ d\varepsilon.$$

Это выражение можно значительно упростить, если один раз проинтегрировать по частям:

$$\Upsilon = aVkT \left\{ \left[\mp \frac{2}{3} \varepsilon^{3/2} \ln\left(1 \pm e^{\frac{\mu-\varepsilon}{kT}}\right) \right]_{0}^{\infty} - \frac{2}{3kT} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}\ d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1} \right\}.$$

Первое слагаемое в фигурных скобках равно нулю. Окончательное выражение для большого термодинамического потенциала имеет вид

$$\Upsilon = -\frac{2}{3} aV \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2}\ d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}. \tag{22.5}$$

22.3*. Уравнение состояния

Располагая формулой (22.5) для функции $\Upsilon(V, T, \mu)$, несложно найти термическое уравнение состояния квантовых идеальных газов. Используя соотношение (13.14), получаем:

$$P = \frac{2}{3} a \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \pm 1}. \tag{22.6}$$

Сравнение формул (22.6) и (22.2) приводит к искомому результату:

$$PV = \frac{2}{3} U. \tag{22.7}$$

Полученное уравнение состояния по виду совпадает с аналогичным уравнением для классического идеального газа (19.7). Однако имеется и существенное различие: простой зависимости энергии от температуры для квантовых газов нет.

С помощью соотношения (13.18) через большой термодинамический потенциал можно найти также энтропию. Тем самым открывается путь для вычисления всех других термодинамических функций. Примеры использования найденных выражений в практических целях будут даны в следующих параграфах.

§ 23. ПОВЕДЕНИЕ ВЫРОЖДЕННЫХ ГАЗОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ, БЛИЗКИХ К АБСОЛЮТНОМУ НУЛЮ

23.1. Идеальный Бозе-газ при низких температурах

Рассмотрим поведение квантовых идеальных газов при сильном вырождении, которое всегда имеет место при достаточно низких температурах. Удобно исследовать оба газа отдельно.

Для изучения идеального Бозе-газа воспользуемся зависимостью μ от T, V и N, неявно заданной формулой:

$$N = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}. \tag{23.1}$$

Очевидно, $\mu \leqslant 0$, иначе подынтегральная функция имела бы полюс при $\varepsilon = \mu$ и интеграл расходился бы.

Будем уменьшать температуру, оставляя постоянными V и N. Знаменатель дроби в показателе экспоненты уменьшается. Поскольку интеграл в целом сохраняет свое значение, числитель дроби в показателе экспоненты должен тоже уменьшаться. Это означает рост химического потенциала при охлаждении газа. (Далее, в задаче 6.3 показано, что $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$. Отсюда следует монотонное возрастание этой величины по мере убыли температуры.) При некотором значении температуры $T = T_0$ химический потенциал достигает максимально возможного для него значения $\mu = 0$.

Оценим значение T_0. При $T = T_0$

$$N = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1}.$$

Подставляя $x = \frac{\varepsilon}{kT_0}$, получаем:

$$N = aV (kT_0)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\, dx}{e^x - 1}. \qquad (23.2)$$

Как известно, интеграл

$$\int_0^\infty \frac{\sqrt{x}\, dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^2}{6}.$$

Если подставить числовые значения интеграла и постоянной a из (22.3) в выражение (23.2), то получится:

$$T_0 = \frac{2\hbar^2}{km} \left(\frac{3}{\xi} \frac{N}{V}\right)^{2/3}.$$

Заметим, что для Бозе-газов, состоящих из атомов и молекул, температура вырождения значительно ниже температуры конденсации.

При $T < T_0$ химический потенциал остается равным нулю, так как дальше возрастать он не может. Следовательно, исходная формула (23.1) в этом интервале температур оказывается неверной. Она будет давать при вычислении некоторое число молекул $N' < N$. Чтобы разобраться, в чем тут дело, запишем формулу (23.1) в виде суммы по состояниям частиц:

$$N' = \sum_{\varepsilon_\alpha} \bar{n}_\alpha \zeta(\varepsilon_\alpha). \qquad (23.3)$$

Согласно выражению (4.12) для числа состояний одной частицы $\zeta(0) = 0$. Таким образом, вклад состояния с $\varepsilon_\alpha = 0$ в сумму (23.3) равен нулю. Между тем $\bar{n}_\alpha$ при $\varepsilon_\alpha = 0$ не равно нулю. Поэтому формулы (23.1) и (23.3) фактически дают не полное число частиц, а число частиц с энергией $\varepsilon > 0$. Оно и обозначено через N'.

До тех пор, пока все $\bar{n}_\alpha$ малы, $N' \approx N$. Это имеет место при отсутствии вырождения или при слабом вырождении. В этом случае для вычисления числа частиц можно применять соотношение (23.1). Однако при $T \leqslant T_0$ это уже не будет верно. В этом интервале температур

$$N' = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} = \frac{\pi^2}{6} aV (kT)^{3/2}.$$

Отсюда видно, что при $T \to 0$ все частицы скапливаются в состоянии с $\varepsilon = 0$, так как $N' \to 0$.

Выводы, сделанные при анализе формулы (23.1) для газа, состоящего из бозонов, подтверждаются при непосредственном изучении распределения Бозе (21.6). При $T \leqslant T_0$ распределение имеет вид

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} - 1}.$$

При $T \to 0$ $\bar{n}_\alpha \to 0$, если $\varepsilon_\alpha \neq 0$. Однако для состояния с энергией $\varepsilon_\alpha = 0$ $\lim\limits_{T \to 0} \bar{n}_\alpha \neq 0$.

В более строгом рассуждении следует учитывать существование наинизшего энергетического состояния. Согласно квантовой механике наименьшее допустимое значение энергии частицы не равно нулю. Эта так называемая «нулевая энергия» не может быть отнята у частицы. Она не включается в хаотический обмен энергиями между отдельными молекулами. Ее следует исключить из рассмотрения, положив начало отсчета энергии на высоте наименьшего энергетического состояния. При таком выборе энергетической шкалы справедлива формула (21.6) распределения Бозе. (Сказанное относится и к распределению Ферми (21.5). При использовании этих соотношений полагаем $\varepsilon \geqslant 0$.)

Частицы скапливаются при абсолютном нуле температуры в основном, наименьшем по энергии состоянии. Это явление называется конденсацией Бозе — Эйнштейна. Оно играет важную роль при объяснении сверхпроводимости металлов и сверхтекучести гелия при низких температурах. Переход частиц из основного состояния в первое возбужденное требует затраты конечного количества энергии. Если среднее значение тепловой энергии частиц меньше этого энергетического интервала, то частицы не могут перейти из основного состояния в другие и выбывают из общей картины теплового движения. Сконденсированные частицы практически не дают вклада в давление газа.

23.2*. Уравнение состояния для вырожденного бозонного газа

Рассмотрим, как отражаются характерные особенности поведения Бозе-частиц на термодинамических свойствах Бозе-газа. Найдем уравнение состояния при низких температурах. Энергия газа, состоящего из бозонов, при $T \leqslant T_0$ равна

$$U = aV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1} \tag{23.3}$$

(см. (22.2), где нужно взять знак «—»). После подстановки $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ выражение (23.3) приводится к виду

$$U = AVT^{5/2},$$

где

$$A = ak^{5/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}\, dx}{e^x - 1}.$$

Используя общую формулу (22.7), получаем термическое уравнение состояния

$$P = \frac{2}{3} AT^{5/2}. \tag{23.4}$$

Оказывается, что давление Бозе-газа в условиях сильного вырождения при $T < T_0$ не зависит от объема и определяется только температурой. В этом отношении бозонный газ подобен насыщенному пару.

С помощью формулы (13.18) найдем энтропию. Учитывая, что $\Upsilon = -PV$, получаем:

$$S = -\frac{\partial \Upsilon}{\partial T} = \frac{5}{3} AVT^{3/2}.$$

Как и следовало ожидать, $S = 0$ при $T = 0$.

23.3. Идеальный Ферми-газ при низких температурах

Рассмотрим газ, состоящий из фермионов. Согласно (22.1) имеем:

$$N = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{kT}} + 1}. \tag{23.5}$$

При высоких температурах вырождения нет. Величина $e^{-\frac{\mu}{kT}} \gg 1$. Химический потенциал отрицателен. При понижении температуры интеграл будет сохранять свое значение, если химический потенциал будет возрастать. Однако в отличие от Бозе-газа здесь μ может принимать и положительные значения. Максимального значения μ_0 химический потенциал достигнет при $T = 0$.

Найдем среднее число частиц в различных состояниях при $T \to 0$. Вблизи абсолютного нуля

$$\bar{n}_\alpha \approx \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha - \mu_0}{kT}} + 1}.$$

Если $\varepsilon_\alpha < \mu_0$, то при $T \to 0$ $\bar{n}_\alpha \to 1$. Если же $\varepsilon_\alpha > \mu_0$, то при $T \to 0$ $\bar{n}_\alpha \to 0$. Это означает, что при нулевой температуре все состояния с энергиями $\varepsilon_\alpha < \mu_0$ заняты, во всех же состояниях с $\varepsilon_\alpha > \mu_0$ частиц нет. Граничный уровень энергии $\varepsilon = \mu_0$ получил название уровня энергии Ферми. Оценим ε_F для газа, состоящего из частиц со спином 1/2, например электронов.

Число квантовых состояний частиц, свободно движущихся в объеме V и имеющих энергию $\varepsilon \leqslant \varepsilon_F$, согласно формуле (4.12) равно

$$\zeta(\varepsilon_F) = \int_0^{\varepsilon_F} d\zeta(\varepsilon) = \frac{2}{3} aV\varepsilon_F^{3/2}.$$

При $T = 0$ все эти состояния заняты электронами. Общее число занятых состояний равно N. В каждом из них находится одна частица. Поэтому

$$N = \frac{2}{3} aV\varepsilon_F^{3/2}. \tag{23.6}$$

Подставляя значение постоянной a из (22.3) при $\xi = 2$, найдем уровень Ферми:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{2/3}. \tag{23.7}$$

Электроны, заполняющие состояния ниже энергии Ферми, практически не участвуют в хаотическом тепловом движении (см. § 23.4). Однако они вносят существенный вклад в давление газа, так как энергия Ферми вовсе не мала и многие из них движутся с большими скоростями.

Для вычисления энергии Ферми-газа воспользуемся формулой (22.2) со знаком «+».

$$U = aV \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}.$$

При низких температурах можно положить приближенно: $\mu \approx \mu_0$ и

$$\frac{1}{e^{\frac{\varepsilon-\mu_0}{kT}} + 1} \approx \begin{cases} 1, & \varepsilon \leqslant \varepsilon_F, \\ 0, & \varepsilon > \varepsilon_F. \end{cases}$$

Тогда

$$U = aV \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{2}{5} aV\varepsilon_F^{5/2}. \tag{23.8}$$

Подставив значение энергии Ферми из (23.7), получаем:

$$U = B\frac{N^{5/3}}{V^{2/3}}; \quad B = \frac{\pi^{4/3}\, 3^{5/3}}{10}\,\frac{\hbar^2}{m}.$$

С помощью (22.7) определим давление:

$$P = \frac{2}{3} B\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \tag{23.9}$$

Это и есть уравнение состояния Ферми-газа при низких температурах. Таким образом, в этой области давление Ферми-газа не зависит от температуры.

Легко оценить температурный интервал, в котором применимы найденные соотношения для Ферми-газа. Условием применимости является неравенство $T \ll T_B$, где T_B — такая температура, при которой

$$kT_B \sim \varepsilon_F. \tag{23.10}$$

Смысл условия (23.10) состоит в том, что большая часть электронов вовлекается в тепловое движение, если средняя энергия теплового движения порядка энергии Ферми. Если $T > T_B$, то газ не вырожден.

23.4. Электронный газ в металле

В качестве примера идеального газа, состоящего из фермионов, рассмотрим электронный газ в металлах. Предположим, что при образовании кристаллов все атомы однократно ионизуются. Тогда число свободных электронов равно числу атомов. В объеме 1 см^3 их примерно $10^{22} — 10^{23}$. Следовательно, плотность электронного газа (число частиц на 1 см^3) гораздо больше, чем для обычного газа, состоящего из атомов и находящегося при нормальных условиях. Квантовая теория твердых тел приводит к представлению об электронах в металле, как о невзаимодействующих частицах в потенциальной яме больших размеров. Это позволяет считать электронный газ идеальным. Известно, что гипотеза о наличии свободных и невзаимодействующих электронов в металле оправдывается на практике.

Электроны распределяются по объему куска металла равномерно. Энергетический спектр электронных состояний квазинепрерывен, и в каждом состоянии находится по два электрона с противоположными ориентациями спинов. При абсолютном нуле заполнено $\frac{N}{2}$ состояний с энергиями вплоть до уровня энергии Ферми (имеются в виду состояния без учета спина).

Чтобы оценить среднюю энергию электронов, обратимся к формуле (23.8). Учитывая равенство (23.6), ее можно записать как

$$U = \frac{3}{5} N\varepsilon_F.$$

Средняя энергия электронов равна

$$\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N} = \frac{3}{5}\varepsilon_F.$$

Для вычисления энергии Ферми по формуле (23.7) необходимо знать плотность газа. Возьмем типичный одновалентный металл, например серебро. Плотность серебра равна $\rho = 10$ г/см^3. Отсюда число электронов в 1 см^3 (или равное ему число атомов серебра в 1 см^3) равно

$$n = \rho\frac{N_A}{A},$$

где N_A — постоянная Авогадро, A — атомный вес. Совершая расчет, получаем: $\varepsilon_F \approx 5$ эВ.

Если рассматривать электрон как классическую частицу, то можно оценить среднюю скорость электронов

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2\bar{\varepsilon}}{m}} \sim 10^6 \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Таким образом, даже при абсолютном нуле скорости электронов еще очень велики, что объясняет относительно высокое давление электронного газа. Обращаясь к уравнению (22.7), получаем: $P \sim 2 \cdot 10^5$атм. Температура вырождения находится по формуле (23.10). Она оказывается порядка $5 \cdot 10^4$ К. Поэтому электронный газ в металлах всегда сильно вырожден.

Последнее обстоятельство объясняет феномен, который долгое время оставался непонятным: почему электронный газ не дает вклада в теплоемкость металлов? Допустим, что каждый атом имеет три колебательные степени свободы и что для изучения колебательного движения применима классическая механика. (Это справедливо для температур, далеких от абсолютного нуля.) Тогда по теореме о равномерном распределении энергии по степеням свободы получим энергию колебаний решетки $E_{\text{реш}} = 3NkT$ и теплоемкость решетки $C_{\text{реш}} = \frac{\partial E}{\partial T} = 3Nk$. Теплоемкость электронного газа казалось бы должна иметь тот же порядок величины. Действительно, для невырожденного одноатомного идеального газа $C_V = \frac{3}{2}Nk$. На самом деле эксперимент дает для большинства металлов $C = 3Nk$, что означает, что теплоемкость электронного газа равна нулю.

По квантовой теории так оно и есть. При комнатных температурах (т. е. при $T \sim 300$ К) большинство электронов занимают состояния с $\varepsilon < \varepsilon_F$. В тепловое движение вовлекаются только те электроны, энергия которых близка энергии Ферми. Интенсивность теплового движения слишком мала, чтобы поднять электрон из каких-либо состояний с энергией $\varepsilon < (\varepsilon_F - kT)$ на свободные уровни, лежащие выше энергии Ферми, а переходы на близлежащие уровни невозможны, так как они заняты другими электронами (рис. 27 и 28). Таким

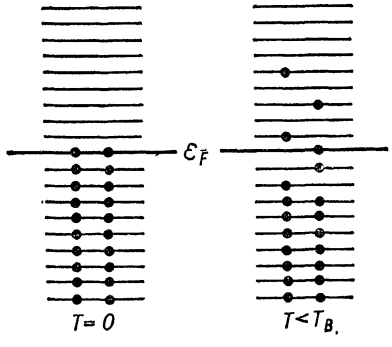

Рис. 27

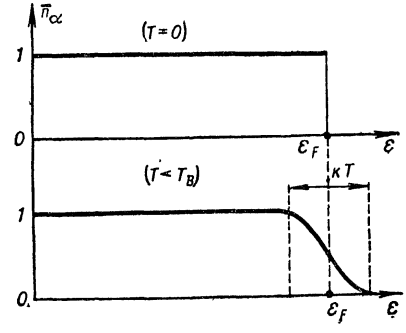

Рис. 28

образом, отдавать и получать энергию и тем самым участвовать в тепловых процессах могут только те частицы, энергия которых лежит в зоне $\varepsilon_F \pm kT$. Как можно показать, число таких частиц n' в объеме 1 см^3 приблизительно равно

$$n' \approx \frac{3}{2}\frac{N}{V}\frac{kT}{\varepsilon_F},$$

где N — общее число электронов в металле. За счет этих n' электронов энергия электронного газа в целом становится зависящей от температуры по закону

$$U = \frac{3}{5} N\varepsilon_F \left[1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right] \quad (23.11)$$

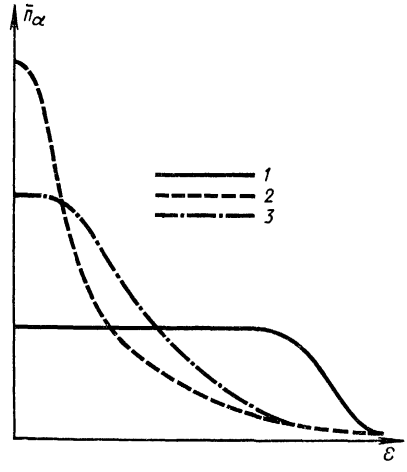

Рис. 29 Условный график распределений: *1* — Ферми, *2* — Бозе и *3* — Больцмана

(см. задачу 6.3). При T $\sim$ 300 К отношение $\frac{kT}{\varepsilon_F} \sim 5 \cdot 10^{-2}$ и n' будет порядка нескольких процентов от $\frac{N}{V}$. Поэтому вклад электронов в общую теплоемкость металлов пренебрежимо мал. Нетрудно видеть, что при $T \to 0$ теплоемкость электронного газа стремится к нулю.

В заключение произведем качественное сравнение трех распределений. На рисунке 29 дан общий вид зависимости $\bar{n}_\alpha$ от энергии частицы при температурах, близких к абсолютному нулю, для газа Ферми, газа Бозе и газа Максвелла — Больцмана. Ход кривых достаточно наглядно отображает качественные различия трех распределений. При больших энергиях вид всех трех функций примерно одинаков. Для распределения Бозе характерно преобладание частиц в нижних энергетических состояниях по сравнению с распределением Больцмана. Для распределения Ферми $\bar{n}_\alpha \approx 1$ при $\varepsilon < \varepsilon_F$.

§ 24. РАВНОВЕСНОЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

24.1. Особенности фотонов и фотонного газа

По современным представлениям электромагнитное излучение представляет собой совокупность своеобразных микрочастиц — фотонов. Свойства фотонов существенно отличаются от свойств микрочастиц вещества, которые мы до сих пор рассматривали.

Все фотоны движутся со скоростью, равной скорости света в вакууме. Масса покоя фотона равна нулю. Тем не менее каждый квант света — фотон — имеет определенную энергию и импульс, которые связаны соотношением $\varepsilon = pc$, характерным для релятивистских

объектов, движущихся со световой или близкой к световой скоростью. Экспериментальные и теоретические данные показывают, что при излучении или поглощении фотона момент импульса любой атомной системы изменяется на число, кратное постоянной Планка $\hbar$. Это означает, что фотоны имеют целочисленный спин, т. е. являются бозонами. Кроме того, оказывается, что спин фотонов может иметь не три, а две различные ориентации: по направлению импульса и в противоположном направлении. Из сказанного ясно, что фотоны можно различать по энергии, импульсу и проекции спина.

Фотоны фактически не взаимодействуют друг с другом. Поэтому совокупность фотонов внутри некоторого объема представляет собой идеальный газ. Установление равновесия в этой системе происходит особым путем — через взаимодействие со стенками полости. Вещество стенок непрерывно излучает и поглощает кванты электромагнитного поля, так что общее их число в полости не сохраняется. Равновесие наступает, когда стенки излучают (в среднем) столько же фотонов любого сорта, сколько поглощают. При этом внутри объема устанавливается определенное распределение частиц по энергиям.

Число квантовых состояний фотона, приходящееся на интервал энергии $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, можно найти теми же средствами, которые были использованы для обычных частиц. Этот расчет сделан в задаче 2.3.

В состоянии равновесия электромагнитное излучение в полости описывается теми же термодинамическими параметрами, что и обычный газ: объемом, температурой, энергией, энтропией и другими величинами. Излучение оказывает давление на стенки, так как фотоны обладают импульсом. Температура равновесного фотонного газа совпадает с температурой стенок.

Число фотонов внутри полости все время хаотически изменяется. Однако среднее значение числа частиц внутри объема в условиях равновесия должно быть постоянным. Теоретически его можно найти с помощью методов термодинамики. В переменных T, V и N характеристической функцией для системы является свободная энергия. В состоянии равновесия этот термодинамический потенциал имеет минимум. Поэтому при заданных T и V макроскопическая характеристика — число частиц (а статистически — его среднее значение) — определяется из условия экстремальности

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,\,V} = 0.$$

Отсюда следует важный вывод. Согласно определению (13.6)

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu.$$

Таким образом, химический потенциал фотонного газа в состоянии равновесия равен нулю (см. также задачу 7.9). Для бозонов нуль есть наибольшее возможное значение μ. Это означает, что фотонный газ вырожден при любых температурах.

24.2. Формула Планка

Распределение фотонов по состояниям должно описываться формулой Бозе (21.6) с $\mu = 0$.

$$\bar{n}_\alpha = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_\alpha}{kT}} - 1}.$$

Число частиц, приходящееся на интервал энергий от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, равно

$$dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^2 d\varepsilon}{\pi^2\hbar^3c^3\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)}.$$

Все эти частицы, вместе взятые, обладают энергией dE:

$$dE = \varepsilon dn(\varepsilon) = \frac{V\varepsilon^3 d\varepsilon}{\pi^2\hbar^3c^3\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}} - 1\right)}.$$

Известно, что фотону с энергией ε ставится в соответствие некоторое электромагнитное поле частотой $\omega = \frac{\varepsilon}{\hbar}$. При переходе от корпускулярной модели света к волновой вместо dE говорят, соответственно, об энергии $dE(\omega)$, отнесенной к интервалу частот $d\omega$. Очевидно,

$$dE(\omega) = \frac{V\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{24.1}$$

Введем спектральную плотность энергии излучения $\rho(\omega, T)$, которая определяет энергию электромагнитного поля, приходящуюся на интервал частот $d\omega$ в единице объема полости:

$$dE(\omega) = V\rho(\omega, T)\, d\omega. \tag{24.2}$$

Из сравнения формул (24.1) и (24.2) следует:

$$\rho(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2c^3}\frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}. \tag{24.3}$$

Это и есть формула Планка. Впервые в физике введя представление о дискретных уровнях энергии атомных систем и квантовом характере излучения и поглощения света, Планк получил эту формулу в 1900 г. Этот год считается начальным для квантовой физики.

Формула для спектральной плотности энергии допускает прямую экспериментальную проверку. Она с высокой точностью подтверждается на опыте, что в настоящее время рассматривается как одно из доказательств правильности основных идей статистической физики и квантовых представлений о природе света.

Характерно, что спектральная плотность согласно (24.3) зависит только от частоты и температуры и не зависит от формы и материала стенок полости. (Это можно вывести и непосредственно из второго начала термодинамики.) Интегральная плотность энергии будет зависеть только от температуры:

$$\rho(T) = \int_0^\infty \rho(\omega, T)\, d\omega = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1}.$$

Заменяя в интеграле переменную интегрирования и подставляя $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, получаем:

$$\rho(T) = \frac{(kT)^4}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

Последний интеграл равен $\frac{\pi^4}{15}$. В результате приходим к известному закону Стефана — Больцмана:

$$\rho = \sigma T^4, \tag{24.4}$$

где

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{15 c^3 \hbar^3}.$$

Как будет показано в задаче 6.7, плотность энергии равновесного электромагнитного излучения равна испускательной способности (светимости) абсолютно черного тела, умноженной на $\frac{4}{c}$. Исследуя экспериментально излучение черного тела, можно осуществить проверку формулы Планка и других следующих из нее соотношений, например закона Стефана — Больцмана или закона Вина. С другой стороны, сравнивая излучение какого-нибудь естественного или искусственного источника света с излучением абсолютно черного тела, получаем возможность измерить его температуру по светимости, или по распределению энергии в спектре, или по положению точки максимума функции распределения интенсивности излучения в зависимости от частоты света. Этим методом были измерены температуры звезд, обнаружено реликтовое электромагнитное излучение — свидетель ранней стадии начала расширения нашей части Вселенной. Законы равновесного электромагнитного излучения находят также многочисленные применения в технике.

24.3*. Термодинамические функции и уравнение состояния фотонного газа

Формулы для термодинамических функций квантовых идеальных газов, найденные в § 22, непосредственно не применимы к равно-

весному электромагнитному излучению, так как для фотонов имеет место иная связь между энергией и импульсом, чем для обыкновенных частиц. Поэтому вычислим термодинамические характеристики излучения другим способом.

Внутренняя энергия фотонного газа равна

$$U = \rho V = \sigma V T^4.$$

Далее, используя уравнение Гиббса — Гельмгольца (12.16), найдем свободную энергию:

$$F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V. \tag{24.5}$$

Замечая, что

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial F}{\partial T} - \frac{F}{T^2},$$

преобразуем формулу (24.5) к виду

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T^2}.$$

Это уравнение легко решается:

$$F = -T\int_0^T \frac{U}{T^2}\,dT + g(V)\,T. \tag{24.6}$$

При $T = 0$ должно быть: $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S = 0$. Поэтому произвольная функция $g(V) = 0$. Вычисляя интеграл (24.6), получаем:

$$F = -\frac{1}{3}\sigma V T^4.$$

Затем из термодинамических соотношений (12.7) следует:

$$S = \frac{4}{3}\sigma V T^3;\quad P = \frac{1}{3}\sigma T^4. \tag{24.7}$$

Последняя формула есть термическое уравнение состояния для электромагнитного излучения.

Задачи к главе VI

6.1. Найти среднее число частиц в квантовом состоянии α без учета принципа тождественности.

Решение.

Если все частицы различны, то состояние подсистемы, состоящей из всех частиц, находящихся α-м квантовом состоянии, зависит от того, какие именно n частиц из N возможных попали в данное состояние. При фиксированном n подсистема имеет C_N^n различных состояний, что равно числу выборок, которыми можно взять n различных частиц из общего числа N. Значения n могут быть любыми в пределах от 0 до N (практически до бесконечности).

Воспользуемся формулой (15.7). В нашем случае $\varepsilon = n\varepsilon_\alpha$ и $\Omega(v, n) = C_N^n$.

Отсюда

$$\overline{n}_\alpha = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum_{n=0}^{N} C_N^n e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}n} = kT\frac{\partial}{\partial\mu}\ln\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\,(N-n)!}\,e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}n}.$$

Во всех членах, заметно отличных от нуля, $n \ll N$. (Предполагается, что $e^{\mu/kT} \ll 1$.) Если применить приближенную формулу Стирлинга (П. 10), то при $n \ll N$; $N \gg 1$,

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n.$$

Тогда

$$\sum_{n=0}^{N}\frac{N!}{n!\,(N-n)!}\,e^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}n} \approx \sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{n!} = e^x,$$

где

$$x = Ne^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}.$$

Отсюда

$$\overline{n}_\alpha = Ne^{\frac{\mu-\varepsilon_\alpha}{kT}}. \qquad (1)$$

Если с помощью распределения (1) вычислить химический потенциал, как, впрочем, и любую другую термодинамическую функцию, то не получится правильной зависимости от числа частиц N. К подобной ошибке приводит использование классического канонического распределения (7.20), формула которого найдена без учета тождественности частиц.

6.2. Показать, что квантовое распределение (21.8) переходит в распределение Максвелла — Больцмана при условии применимости классической статистики.

Р е ш е н и е.

Допустим, что выполняется критерий (21.11). Тогда законно применение формулы (21.8) и следующего из нее распределения (21.9). Химический потенциал определяется формулой (21.10). Таким образом,

$$dn(\varepsilon) = \frac{N}{\xi V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\,d\zeta(\varepsilon).$$

(Для одноатомного идеального газа $\xi = 1$, $\varepsilon = \dfrac{p^2}{2m}$, а $d\zeta(\varepsilon)$ найдем из соотношения 4.7):

$$d\zeta(\varepsilon) = \frac{dxdydzdp_xdp_ydp_z}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Вероятность обнаружить частицу в точке с координатами x, y и z и имеющей проекции импульса p_x, p_y и p_z равна

$$dW = \frac{1}{V(2\pi mkT)^{3/2}}\,e^{-\frac{p^2}{2mkT}}\,dxdydzdp_xdp_ydp_z.$$

Это и есть распределение Максвелла — Больцмана (17.1) с вычисленным нормировочным множителем (при $U = 0$).

6.3. Показать, что для бозонного газа химический потенциал при уменьшении температуры монотонно растет.

Р е ш е н и е.

Химический потенциал для квантовых идеальных газов неявно задан формулой (23.1). В нашем случае

$$N = aV \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} - 1}.$$

Продифференцируем это выражение по T при постоянных N и V.

$$0 = -aV \int_0^\infty \left[-\frac{\varepsilon - \mu}{kT} - \frac{1}{kT} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right] F(\varepsilon)\, d\varepsilon,$$

где

$$F(\varepsilon) = \frac{x\sqrt{\varepsilon}}{(x-1)^2}; \quad x = e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{1}{T} \frac{\int_0^\infty (\varepsilon - \mu) F(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int_0^\infty F(\varepsilon)\, d\varepsilon}.$$

Для идеального Бозе-газа $\mu \leqslant 0$. Поэтому $\frac{\partial \mu}{\partial T} < 0$.

6.4. Определить зависимость энергии электронного газа от температуры вблизи абсолютного нуля.

Р е ш е н и е.

Энергия электронного газа выражается формулой (22.2) со знаком «+» перед единицей:

$$U = aV \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1}.$$

Произведем в этом выражении однократное интегрирование по частям:

$$U = aV \left\{ \left[\frac{2}{5} \frac{\varepsilon^{5/2}}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} \right]_0^\infty + \frac{2}{5kT} \int_0^\infty \frac{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} \varepsilon^{5/2} d\varepsilon}{\left(e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1\right)^2} \right\}.$$

Первое слагаемое в фигурных скобках равно нулю. Во втором слагаемом перейдем к новой переменной интегрирования $x = \frac{\varepsilon - \mu}{kT}$. После подстановки получаем:

$$U = \frac{2aV}{5} \int_{-\frac{\mu}{kT}}^\infty (\mu + xkT)^{5/2} \frac{e^x dx}{(e^x + 1)^2}.$$

При температурах, близких к абсолютному нулю, $\mu \approx \mu(0)$ и

$$U = \frac{2aV}{5}\mu_0^{5/2}\int\limits_{-\mu_0/kT}^{\infty}\left(1+\frac{kT}{\mu_0}x\right)^{5/2}\frac{e^x dx}{(e^x+1)^2};\quad \mu_0 = \mu(0).$$

Предполагается, что отношение $\frac{kT}{\mu_0} \ll 1$. Кроме того, функция

$$f(x) = \frac{e^x}{(e^x+1)^2}$$

заметно отлична от нуля только в области $|x| \leqslant 1$. Поэтому первый множитель в подынтегральной функции можно разложить в ряд и ограничиться первыми тремя членами разложения:

$$\left(1+\frac{kT}{\mu_0}x\right)^{5/2} \approx 1+\frac{5}{2}\frac{kT}{\mu_0}x+\frac{15}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}x\right)^2.$$

Тогда

$$U = \frac{2aV}{5}\mu_0^{5/2}\left\{\int\limits_{-\frac{\mu_0}{kT}}^{\infty} f(x)\,dx+\frac{5kT}{2\mu_0}\int\limits_{-\frac{\mu_0}{kT}}^{\infty} xf(x)\,dx+\frac{15}{8}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2\int\limits_{-\frac{\mu_0}{kT}}^{\infty} x^2 f(x)\,dx\right\}.$$

При $T \to 0$ нижний предел можно заменить на $-\infty$. Первый интеграл в фигурных скобках вычислить нетрудно:

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{e^x dx}{(e^x+1)^2} = -\int\limits_{-\infty}^{\infty} d\left(\frac{1}{e^x+1}\right) = 1.$$

Второе слагаемое содержит интеграл от нечетной функции в интервале $(-\infty, \infty)$ и поэтому равно нулю. Третий интеграл равен

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{x^2e^x dx}{(e^x+1)^2} = \frac{\pi^2}{3}.$$

Как было показано ранее, $\mu_0 = \varepsilon_F$ и $\frac{2}{5}aV\mu_0^{5/2} = \frac{3}{5}N\varepsilon_F$ [см. (23.6)]. Отсюда получаем:

$$U = \frac{3}{5}N\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2\right].$$

Найденное выражение качественно правильно передает зависимость энергии от температуры при $T \to 0$. Более точный расчет учитывает изменение химического потенциала при уменьшении температуры и приводит к формуле (23.11), указанной в основном тексте.

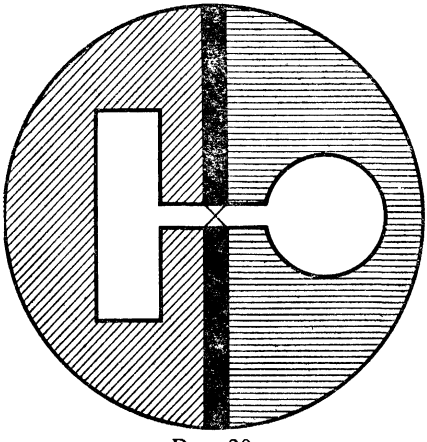

Рис. 30

6.4. Показать с помощью второго начала термодинамики, что плотность энергии равновесного электромагнитного излучения не зависит от материала и формы стенок полости.

Решение.

На рисунке 30 представлены два объема. Допустим, что каждая из систем нахо-

дится в равновесии, а их температуры одинаковы. Если плотность энергии в полостях различна, то при соединении равновесие нарушится. Излучение будет переходить из объема с большей плотностью в объем с меньшей. В последней системе стенки станут получать больше энергии и их температура повысится (в другой полости соответственно понизится). Самопроизвольно возникнет разность температур, а это запрещено вторым началом термодинамики. Следовательно, допущение о различной плотности энергии неверно.

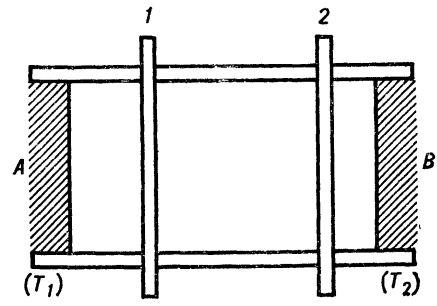

Рис. 31

Что справедливо для интегральной плотности, верно и для спектральной. Доказательство можно повторить дословно, если предположить, что в месте соединения полостей находится фильтр, пропускающий излучение только в определенном интервале частот.

6.5. Методами термодинамики доказать существование давления света.

Решение.

Рассмотрим два черных тела A и B с температурами T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), соединенные между собой цилиндром с зеркальными стенками (рис. 31). В цилиндре имеются подвижные поршни *1* и *2* тоже с зеркальными стенками. Удалим второй поршень, оставив первый у самой поверхности тела A. Весь объем цилиндра наполнится равновесным излучением тела B. Вплотную к телу B вставим поршень *2*, а поршень *1* вынем из цилиндра. Если затем поршень *2* передвинуть от тела B к телу A, то все излучение, бывшее в цилиндре, поглотится телом A, а цилиндр вновь заполнится излучением тела B. Вставим поршень *1* у тела B, вынув поршень *2*, передвинем поршень *1* к телу A. Снова энергия, излученная B, поглотится A.

Таким способом мы берем энергию от тела B и отдаем телу A. Повторяя процедуру, можно перенести любое количество энергии от холодного тела B горячему телу A. В результате разность температур будет только увеличиваться. По второму началу термодинамики это может быть только при совершении работы. Передвижение поршня связано с совершением работы, если излучение производит давление на поршень. ◁

6.6. Доказать закон Кирхгофа об отношении испускательной способности к поглощательной.

Решение.

В условиях равновесия излучение в полости однородно и изотропно. На каждый участок стенок за одинаковое время в расчете на единицу площади приходится одна и та же энергия. Любой элемент поверхности излучает столько же энергии, сколько поглощает.

Обозначим через $I_{\text{пад}}$ интенсивность падающего излучения. Энергия, излученная в единицу времени с единицы площади, называется испускательной способностью вещества стенок. Она обозначается — $I_{\text{исп}}$. Через $I_{\text{погл}}$ и $I_{\text{отр}}$ обозначим энергию поглощенную и отраженную стенкой. Отношения

$$A = \frac{I_{\text{отр}}}{I_{\text{пад}}}; \quad B = \frac{I_{\text{погл}}}{I_{\text{пад}}}$$

характеризуют отражательную и поглощательную способности вещества.

Для абсолютно черного тела $A = 0$. Обозначим его испускательную способность через L. В условиях равновесия при непрозрачных стенках

$$I_{\text{пад}} = I_{\text{погл}} + I_{\text{отр}}; \quad I_{\text{погл}} = I_{\text{исп}}; \quad A + B = 1.$$

Применяя эти формулы один раз к черному участку стенки, а другой раз к произвольному, получим:

$$L = \frac{I_{\text{исп}}}{B},$$

причем эта величина не зависит от материала стенок.

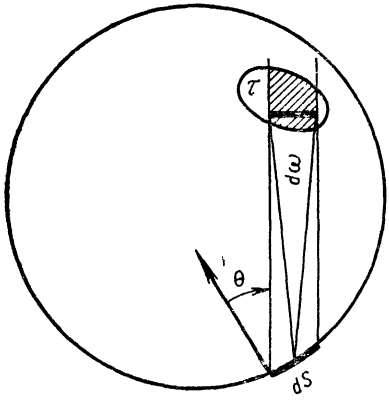

Рис. 32

Все указанные соотношения между величинами справедливы как для полного состава излучения, так и для любого интервала частот. В последнем случае под I следует понимать спектральную интенсивность излучения (падающего, поглощенного и т. д.).

6.7. Установить связь плотности энергии равновесного излучения с испускательной способностью абсолютно черного тела.

Р е ш е н и е.

Вследствие изотропии равновесного излучения исходящий из каждого элемента объема полости непрерывный поток энергии является одинаковым по интенсивности для всех направлений. Убыль энергии в элементе объема компенсируется встречными потоками. Если взять излучающий объем на границе со стенкой полости, то отсюда следует вывод, что от каждого участка стенки исходит излучение, и притом равномерно во все стороны. Это излучение содержит как испущенный, так и отраженный свет. Но черная стенка не отражает света. Следовательно, испускаемое черным телом излучение является изотропным. Любой элемент поверхности абсолютно черного тела в любом направлении испускает один и тот же световой поток. Поэтому яркость абсолютно черного тела не зависит от направления и является функцией только температуры. Свяжем ее с плотностью энергии равновесного излучения.

Рассмотрим рисунок 32. По определению яркости элемент поверхности стенки полости dS излучает под углом θ к нормали в элемент телесного угла $d\omega$ поток энергии, равный

$$d\Phi = BdS\cos\Theta d\omega. \tag{1}$$

Здесь B — яркость, $d\Phi$ — поток энергии.

Этот поток пронизывает малый объем τ, произвольно взятый внутри полости. Из общего количества энергии излучения, ежесекундно проходящего через τ, в каждый момент времени определенная часть содержится внутри объема τ. Для потока (1) это есть величина

$$dE' = \frac{l}{c}\,d\Phi,$$

где l — диаметр объема τ в заданном направлении, c — скорость света.

Телесный угол $d\omega$ равен

$$d\omega = \frac{d\Sigma}{r^2},$$

где $d\Sigma$ — сечение трубки, пересекающей объем τ, r — расстояние от площадки dS до τ. Произведение $ld\Sigma$ есть бесконечно малая часть объема τ. Обозначим ее через $d\tau$. Теперь для dE' получаем:

$$dE' = \frac{B}{c}\,\frac{dS\cos\theta}{r^2}\,d\tau. \tag{2}$$

Энергия dE'', которая содержится во всем объеме τ за счет излучения элемента dS, найдется путем суммирования выражений типа (2) по всему объему τ. Вследствие малости τ угол Θ и расстояние r в формуле (2) будем считать постоянными. В результате суммирования имеем

$$dE'' = \frac{B\tau}{c}\,\frac{dS\cos\theta}{r^2}. \tag{3}$$

Отношение

$$\frac{dS\cos\theta}{r^2}$$

есть телесный угол $d\Omega$, под которым виден элемент dS из центра объема τ. Если необходимо найти всю энергию, находящуюся в τ, то нужно проинтегрировать выражение (3) по всей площади стенки:

$$E_\tau = \frac{B\tau}{c}\oint\frac{dS\cos\theta}{r^2} = \frac{B\tau}{c}\int_0^{4\pi} d\Omega = \frac{4\pi}{c}B\tau.$$

С другой стороны, $E_\tau = \rho\tau$. Отсюда

$$B = \frac{c}{4\pi}\rho.$$

Испускательная способность абсолютно черного тела с точки зрения фотометрии есть его светимость L. Для равномерно излучающих по всем направлениям источников света $L = \pi B$. Таким образом,

$$L = \frac{c}{4}\rho. \qquad (4)$$

Пользуясь законом Стефана — Больцмана (24.4), можно записать

$$L = \frac{c\sigma}{4}T^4.$$

Если в формулу (4) подставить спектральную плотность энергии (24.3), то получим распределение интенсивности излучения в спектре абсолютно черного тела.

Глава VII
ФЛУКТУАЦИИ И БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

§ 25. МЕТОДЫ ВЫЧИСЛЕНИЯ ФЛУКТУАЦИЙ

25.1. Понятие флуктуации

Статистическая физика приводит к выводу, что в системе обязательно происходят самопроизвольные отклонения от равновесного состояния. При этом значения давления, плотности и других величин хаотически колеблются около некоторых средних или, как их еще называют, равновесных значений. Неупорядоченные спонтанные отклонения какого-либо параметра от его равновесного значения, возникающие вследствие хаотичности внутреннего движения в системе, называются флуктуациями этой физической величины (см. также § 5.2).

Обычно они малы и поэтому в макроскопическом плане не заметны. Однако есть явления, которые целиком объясняются флуктуациями тех или иных параметров. К ним относятся, например, молекулярное рассеяние света и броуновское движение. Очень важно, что флуктуации ставят естественный предел точности измерений физических величин (см. задачи 7.3 и 7.4 к данной главе).

Наличие флуктуаций есть неизбежное следствие атомного строения вещества и хаотичности теплового движения, а эти представления лежат в основе статистической физики. Поэтому теоретическое исследование флуктуационных явлений в работах Эйнштейна, Смолуховского и других физиков и опытная проверка полученных результатов в начале нашего века были важным этапом в истории физики. Именно тогда впервые были получены прямые доказательства существования атомов и справедливости постулатов статистической теории, к которой некоторые ученые того времени относились с недоверием. До этого в физической науке признавали только строго детерминистские динамические закономерности. Вероятностные концепции физической статистики (а впоследствии и квантовой механики) потребовали радикального пересмотра самых фундаментальных представлений о строении и движении материи.

В качестве количественной меры флуктуаций любой физической величины берется среднеквадратичное отклонение от среднего (5.8), т. е. равновесного значения. Флуктуацией параметра F, с учетом (1.2), будет величина

$$\delta_F = \sqrt{\overline{F^2} - \overline{F}^2}. \qquad (25.1)$$

Отношение (5.9)

$$\eta_F = \frac{\delta_F}{\overline{F}}$$

определяет относительную флуктуацию этого же параметра. Для нахождения δ_F и η_F необходимо знать закон распределения вероятностей для микросостояний системы, поскольку каждому микросостоянию соответствует определенное значение величины F.

25.2. Расчет флуктуаций с помощью канонического распределения Гиббса

Системы, находящиеся в равновесии с термостатом, подчиняются каноническому распределению Гиббса. Температура, число частиц и внешние параметры таких систем считаются фиксированными, энергия и некоторые другие характеристики флуктуируют около равновесных значений. В качестве примера вычислим флуктуацию энергии E. Согласно (25.1) расчет флуктуаций потребует нахождения средних по распределению Гиббса.

Запишем классическое каноническое распределение в виде (7.19). При $\varepsilon = E$

$$dW = \frac{1}{I} e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma,$$

где I — статистический интеграл и он равен

$$I = \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

Для вычисления δ_E необходимо знать $\overline{E}$ и $\overline{E^2}$. Эти величины определяются формулами

$$\overline{E} = \frac{1}{I}\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma; \quad \overline{E^2} = \frac{1}{I}\int_0^\infty E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

Заметим, что

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = -\frac{1}{I^2}\frac{\partial I}{\partial T}\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kI}} d\Gamma + \frac{1}{I}\frac{\partial}{\partial T}\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kI}} d\Gamma =$$

$$= -\frac{\overline{E}}{I}\frac{\partial I}{\partial T} + \frac{1}{IkT^2}\int_0^\infty E^2 e^{-\frac{E}{kT}} d\Gamma.$$

Воспользуемся ранее полученным выражением для энергии (14.12). Запишем его как

$$\overline{E} = \frac{kT^2}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}.$$

Учитывая, что в классической статистике роль статистической суммы Z играет интеграл I, получаем:

$$\overline{E} = \frac{kT^2}{I}\frac{\partial I}{\partial T}.$$

Используя это выражение, находим, что

$$\frac{\partial \overline{E}}{\partial T} = -\frac{\overline{E}^2}{kT^2} + \frac{\overline{E^2}}{kT^2}.$$

Таким образом оказывается, что

$$\delta_E = \sqrt{kT^2\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}}. \qquad (25.2)$$

Величина $\overline{E}$ есть термодинамическая внутренняя энергия U. Используя известное соотношение

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

(см. задачу 3.4), приходим к формуле

$$\delta_E = \sqrt{kT^2C_V}.$$

В частности, для одноатомного идеального газа

$$C_V = \frac{3}{2}kN,$$

откуда

$$\delta_E = kT\sqrt{\frac{3}{2}N}; \quad \eta_E = \sqrt{\frac{2}{3N}}. \qquad (25.3)$$

Поскольку обычно число частиц велико, флуктуации энергии пренебрежимо малы.

Нахождение флуктуации энергии оказалось относительно простым потому, что энергия в качестве переменной входит непосредственно в распределение Гиббса. Для вычисления флуктуаций других величин удобнее использовать другие формы канонического распределения.

В частности, для нахождения флуктуации числа частиц применим каноническое распределение (15.5).

Из формулы (15.7) следует:

$$\overline{n} = \frac{kT}{\Phi}\frac{\partial \Phi}{\partial \mu}, \qquad (25.4)$$

где Φ — статистическая сумма (15.6). Для среднего значения $\overline{n^2}$ имеем:

$$\overline{n^2} = \frac{1}{\Phi}\sum_{\varepsilon}\sum_{\mu} n^2\Omega(\varepsilon, n)\, e^{\frac{\mu n - \varepsilon}{kT}}. \qquad (25.5)$$

Дифференцируя (25.4) по μ, нетрудно показать, что

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu} = \frac{\overline{n^2}}{kT} - \frac{\bar{n}^2}{kT}.$$

Таким образом,

$$\delta_n = \sqrt{kT \frac{\partial \bar{n}}{\partial \mu}}. \qquad (25.6)$$

Применим эту формулу к идеальному газу, химический потенциал которого был найден в (21.10). В результате простого расчета имеем:

$$\delta_N = \sqrt{N}; \quad \eta_N = \frac{1}{\sqrt{N}}. \qquad (25.7)$$

25.3 Другой метод вычисления флуктуаций

Во многих задачах вычисление флуктуаций через каноническое распределение оказывается слишком сложным. Другой подход, описанный ниже, позволяет выразить вероятность флуктуации любой физической величины через непосредственно измеряемые термодинамические характеристики системы.

Флуктуации соответствует переход системы от более вероятного состояния к менее вероятному, или, согласно термодинамике, переход из состояния с большей энтропией в состояние с меньшей энтропией. Эйнштейн предложил использовать формулу Больцмана (6.10), применив ее для вычисления вероятностей состояний системы через изменение энтропии. В соответствии с этим вероятность флуктуации, связанной с малым изменением параметра x, определяется выражением

$$dW(x) = \text{const}\, e^{\frac{1}{k}\Delta S}\, dx; \quad \Delta S = S(x) - S(x_0), \qquad (25.8)$$

где x_0 — значение x в равновесном состоянии.

В свою очередь изменение энтропии можно оценить через работу, которую необходимо совершить над системой, чтобы вызвать такое же изменение состояния, которое произошло при флуктуации.

Чтобы понять, как это делается, рассмотрим рисунок 33. В равновесных системах при фиксированных внешних параметрах энтропия и внутренняя энергия являются функциями только температуры. Энергия — всегда однозначная функция состояния. Это позволяет построить зависимость энтропии от энергии системы (кривая S (U) на рис. 33).

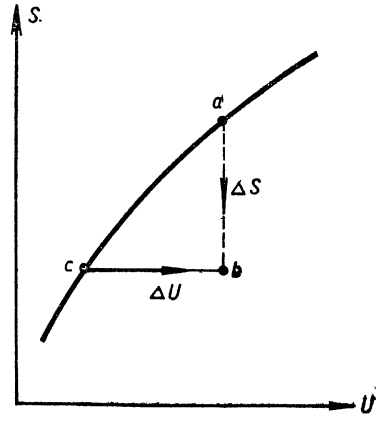

Рис. 33

Предположим, что система находилась сначала в равновесном состоянии a, а потом в результате флуктуации перешла в состояние b, отличающееся от a значением некоторого параметра x. Переход ab неравновесный, на чертеже он изображен пунктиром. Флу-

ктуации соответствует уменьшение энтропии на ΔS. Энергия системы осталась прежней, так как флуктуации происходят самопроизвольно, без внешнего воздействия.

Теперь мысленно проделаем следующее. Возьмем систему в равновесном состоянии c, близком к a. Это состояние выбирается из условия $S_c = S_b$. Далее, путем наложения на систему внешних полей приведем ее с помощью равновесного адиабатического процесса в состояние, в котором параметр x примет то же значение, что и в состоянии b. Этот переход изображен отрезком прямой cb. Если внезапно выключить внешнее поле, то система, до этого бывшая в состоянии равновесия, окажется вдруг в неравновесном состоянии b, том же самом, которое возникло в результате флуктуации.

При малых отклонениях от равновесия изменения всех величин будут незначительными. Поэтому с достаточной точностью можно полагать, что

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_a \Delta U,$$

где ΔU — изменение энергии системы в результате воздействия внешних полей. Согласно термодинамике при адиабатическом процессе $\Delta U = -\delta A$. Пусть δA — элементарная работа системы при равновесном переходе cb. Замечая, что $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$, для оценки вероятности флуктуации получаем:

$$dW(x) = \text{const}\, e^{\frac{\delta A}{kT}}\, dx. \qquad (25.9)$$

Если в эту формулу ввести работу внешних сил над системой, то в показателе экспоненты изменится знак. Приложения найденного соотношения (25.9) для определения флуктуаций термодинамических параметров системы рассматриваются в следующем параграфе.

§ 26. ФЛУКТУАЦИИ ОСНОВНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

26.1. Оценка вероятности флуктуации в малой подсистеме, находящейся в контакте с термостатом

Найдем вероятность малого отклонения от равновесия, которое происходит в системе, находящейся в контакте с термостатом. Пусть это будет некоторая подсистема, погруженная в среду, с которой она находится во взаимодействии. Это может быть небольшая масса вещества, выделенная из полной массы. Формально допустимо полагать, что малая подсистема находится в цилиндре с идеально теплопроводными стенками. От остальной части вещества подсистему отделяет поршень, движущийся без инерции и трения. Предположим также, что выделенная подсистема может совершать работу над каким-нибудь внешним телом, не входящим в комплекс «подсистема — термостат». (В целом комплекс представляет собой сложную систему, за-

ключенную в адиабатическую оболочку и имеющую постоянные внешние параметры.)

Допустим, что вся система сначала находилась в равновесии, а потом равновесие нарушилось. Отклонение от равновесия заключается в изменении состояния выделенной подсистемы, ее характеристики уже не совпадают с равновесными.

Изменится и состояние термостата вследствие взаимодействия с изучаемой подсистемой. Будем считать, что при этом равновесие в среде не нарушается, в ней сохраняются равновесные значения давления и температуры (P_0 и T_0).

Такое же, как при флуктуации, изменение состояния подсистемы можно вызвать, предоставив ей возможность совершить работу над внешним телом. Именно эта работа входит в формулу (25.9). По предположению процесс, связанный с совершением работы, является равновесным. Поэтому работа может быть вычислена по формуле (10.16):

$$\delta A = -\Delta U + T_0 \Delta S - P_0 \Delta V. \tag{26.1}$$

Простая система имеет только два независимых параметра. При малых ΔS и ΔV приращение ΔU с точностью до членов второго порядка малости включительно равно

$$\Delta U = \frac{\partial U}{\partial S}\Delta S + \frac{\partial U}{\partial V}\Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}dS^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\Delta S \Delta V + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V^2.$$

Производные берутся в точке начального равновесного состояния. Учитывая, что

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_0 = T_0; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_0 = -P_0,$$

получаем для работы выражение

$$\delta A = -\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_0 \Delta S^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_0 \Delta S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_0 \Delta V^2\right]. \tag{26.2}$$

Выпадение членов первого порядка малости не является случайным. Состоянию равновесия соответствует максимум энтропии. Поэтому формула для вероятности флуктуации (25.8) с точностью до членов второго порядка малости имеет вид

$$dW(x) \sim e^{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 \frac{(x-x_0)^2}{2k}} dx.$$

Мы получили важный результат: в указанном приближении распределение вероятностей для флуктуаций имеет вид гауссовского нормального распределения. Кроме того, поскольку (25.9) вытекает из (25.8), постольку работа (26.1) должна выражаться в итоге через квадратичные по $(x - x_0)$ члены. Этот вывод сохранит свое значение и для того случая, когда отклонение от равновесия сопряжено с изменением не одного, а нескольких параметров системы.

Используем теперь математические тождества

$$\Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\Delta S + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\Delta V,$$

$$\Delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\Delta V + \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\Delta S$$

и запишем (26.2) в виде

$$\delta A = -\frac{1}{2}\left[\Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)\Delta S + \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)\Delta V\right].$$

Учитывая, что

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T;\ \frac{\partial U}{\partial V} = -P,$$

получаем:

$$\delta A = -\frac{1}{2}\left[\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V\right],$$

где ΔT, ΔS, ΔP и ΔV — изменения величин, возникшие в результате флуктуации.

Таким образом, вероятность произвольной флуктуации в выделенной подсистеме определяется формулой

$$dW(x) = \text{const}\, e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2kT}} dx. \tag{26.3}$$

Чтобы система была устойчивой по отношению к флуктуациям, необходимо выполнение условия

$$\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V > 0,$$

т. е. при любом отклонении от равновесия разность должна быть положительна. В противном случае оказывается, что вероятность флуктуации тем больше, чем дальше отходит от равновесия система. Тогда она не может существовать в прежнем состоянии, и равновесие будет неустойчивым.

26.2. Флуктуации объема и плотности

Формула (26.3) удобна для нахождения флуктуаций ряда величин. Рассмотрим флуктуации объема системы при постоянной температуре. В соответствии с условием задачи полагаем:

$$x = V;\ \Delta T = 0;\ \Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V,$$

где $\Delta V = V - V_0$. Тогда

$$dW(V) = \text{const}\, e^{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{(V-V_0)^2}{2kT}} dV. \tag{26.4}$$

Причем из требования устойчивости равновесия следует неравенство

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Запишем распределение (26.4) в стандартной форме гауссовского распределения вероятностей (1.5):

$$dW(V) = f(V)\,dV;\quad f(V) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta V^2}}} e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta V^2}{\overline{\Delta V^2}}}. \tag{26.5}$$

Сравнение формул (26.4) и (26.5) дает

$$\overline{\Delta V^2} = \frac{kT}{\left|\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right|} = kT\beta_T V,$$

где β_T — изотермический коэффициент сжимаемости.

Для идеального газа

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{NkT}{V^2}.$$

Следовательно,

$$\delta_V = \sqrt{\overline{\Delta V^2}} = \frac{V}{\sqrt{N}};\quad \eta_V = \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{26.6}$$

Флуктуации объема оказываются тем меньше, чем больше частиц в системе.

Через флуктуацию объема легко выразить флуктуацию плотности:

$$\rho = \frac{m}{V};\quad \Delta\rho = -\frac{m}{V^2}\Delta V.$$

Из этого следует:

$$\overline{\Delta\rho^2} = \frac{m^2}{V^4}\overline{\Delta V^2}$$

и

$$\delta_\rho = \rho\eta_\rho;\quad \eta_\rho = \eta_V. \tag{26.7}$$

Отметим важную деталь. Найденное распределение (26.4) теряет смысл, если $\left|\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right| \approx 0$. Когда эта производная равна нулю или просто мала, то становятся весьма вероятными большие отклонения от равновесия. Такая ситуация складывается, например, в критической точке и ее окрестности. Сжимаемость вещества в этой области настолько велика, что малые силы вызывают большие изменения объема. Из-за этого флуктуации плотности не только велики, но, что самое главное, они теряют свой местный, точечный характер, захватывая всю систему. Наш метод изучения флуктуаций в этом случае не пригоден.

26.3*. Флуктуации температуры, энтропии и давления

Рассмотрим такие нарушения равновесия, когда изменяются сразу несколько термодинамических параметров. Пусть, например, одновременно отклоняются от равновесных значений объем и температура. В этом случае формула (26.3) принимает вид

$$dW(V,\ T) = \text{const}\, e^{-\frac{1}{2kT}(\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V)}\, dV dT.$$

Изменения энтропии и давления определяются через приращение объема и температуры:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V,$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Если использовать термодинамические соотношения

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T};\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(см. § 12.3), то

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V = \frac{C_V}{T}\Delta T^2 - \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V^2.$$

Отсюда

$$dW(V,\ T) = \text{const}\, e^{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \frac{\Delta V^2}{2kT}}\, e^{-\frac{C_V \Delta T^2}{2kT^2}}\, dV dT.$$

Данный результат показывает, что флуктуации температуры и объема статистически независимы и их можно рассматривать отдельно друг от друга. Сравнивая распределение вероятностей для значений температуры с гауссовским нормальным распределением (1.5), находим флуктуацию температуры:

$$\delta_T = \sqrt{\frac{\overline{kT^2}}{C_V}}. \tag{26.8}$$

Заметим, что для устойчивости системы относительно флуктуаций необходимо, чтобы $C_V > 0$.

Выберем теперь в качестве независимых переменных энтропию и давление. Запишем формулу (26.3) в виде

$$dW(S,\ P) = \text{const}\, e^{-\frac{\Delta T \Delta S - \Delta P \Delta V}{2kT}}\, dS dP.$$

Раскроем значения приращений температуры и объема:

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P,$$

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P.$$

Если воспользоваться термодинамическими соотношениями

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T};\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

(см. § 12.4), то

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta V = -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P^2 + \frac{T}{C_P} \Delta S^2.$$

Получаем распределение

$$dW(S, P) = \text{const}\, e^{-\frac{\Delta S^2}{2kC_P}} e^{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \frac{\Delta P^2}{2kT}} dS dP.$$

Отсюда следует, что флуктуации энтропии и давления независимы друг от друга. Если привести распределения для вероятностей флуктуаций энтропии и давления к виду нормального гауссовского распределения, то найдем значения флуктуаций этих величин:

$$\delta_S = \sqrt{kC_P};\ \delta_P = \sqrt{kT \left|\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S\right|}. \qquad (26.9)$$

Очевидно, что изложенный метод пригоден для нахождения флуктуаций любых термодинамических параметров.

26.4. Молекулярное рассеяние света

Флуктуации плотности, которые всегда имеют место в жидкостях или газах, приводят к ряду наблюдаемых явлений. Из теории распространения электромагнитных волн следует, что прохождение света в строго однородной среде не сопровождается рассеянием. Однако чистое от примесей и загрязнений и макроскопически однородное вещество все же рассеивает электромагнитные волны вследствие флуктуаций плотности. Явление рассеяния света на мельчайших неоднородностях, возникающих из-за теплового движения частиц среды, называется молекулярным рассеянием.

Малый объем τ, в котором возникла повышенная или пониженная по сравнению со средней плотность вещества, по своим электрическим свойствам отличается от окружающей среды. Под действием электрического поля световой волны он приобретает дополнительный дипольный момент $\vec{\pi}$. Вектор поляризации $\vec{p}$ и напряженность электрического поля $\vec{E}$ связаны соотношением

$$\vec{p} = (\varepsilon - 1)\ \varepsilon_0 \vec{E}.$$

Поэтому

$$\vec{\pi} = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon \vec{E} \tau,$$

где $\Delta\varepsilon$ — флуктуационное изменение диэлектрической проницаемости. Попытаемся оценить значение $\Delta\varepsilon$.

В не очень плотном газе

$$\varepsilon = 1 + \beta n,$$

где n — число частиц в единице объема, а β — характерный постоян-

ный коэффициент. (Для молекул, имеющих постоянный дипольный момент, он может зависеть от температуры.) Как известно,

$$n = N_A \frac{\rho}{M},$$

где M — молярная масса, а ρ — плотность массы. Из указанных соотношений следует:

$$\varepsilon = 1 + \beta N_A \frac{\rho}{M}$$

и

$$\Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\Delta\rho = (\varepsilon - 1)\frac{\Delta\rho}{\rho}.$$

Если флуктуации происходят изотермически, то с помощью ранее найденных выражений (26.6) и (26.7) и уравнения Менделеева — Клапейрона получаем:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon - 1)\sqrt{\frac{kT}{P\tau}}.$$

В монохроматической электромагнитной волне напряженность изменяется со временем по гармоническому закону $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos \omega t$. Если размеры элемента объема τ меньше длины волны, то вектор $\vec{\pi}$ будет совершать гармонические колебания с той же частотой. А переменный электрический диполь излучает электромагнитные волны. Так возникает рассеянное излучение. Средняя за период интенсивность излучения пропорциональна $(\dot{\vec{\pi}}^2)$. В нашем случае

$$I \sim E_0^2\, \omega^4 (\varepsilon - 1)^2 \frac{kT}{P}\tau. \qquad (26.10)$$

Полная интенсивность рассеяния в среде получится суммированием потоков излучения, исходящих из всех малых объемов τ_i, в которых имели место флуктуации. Все указанные объемы квазинезависимы по отношению друг к другу, а отклонения плотности в них от равновесных значений имеют беспорядочный характер. Поэтому рассеянное излучение, возникающее в различных объемах τ_i, является некогерентным. Это и обусловливает возможность сложения интенсивностей, а не амплитуд в потоке рассеянных волн. В результате интенсивность рассеяния оказывается пропорциональной интенсивности излучения отдельного диполя и объему среды.

Детальная теория молекулярного рассеяния света позволяет установить связь интенсивности, направления и поляризации рассеянного излучения с характеристиками падающего света и термодинамическими параметрами рассеивающей среды, с особенностями составляющих ее частиц. Но некоторые важные моменты отражены уже в элементарной формуле (26.10). Она описывает так называемое когерентное или рэлеевское рассеяние света. Для него характерно, что интенсивность рассеяния пропорциональна четвертой степени частоты. Этот

факт позволяет объяснить голубой цвет неба, а также понять, почему солнечные лучи, прошедшие через атмосферу Земли, обогащены красной и желтой компонентами.

Значительное рассеяние делает среду мутной, непрозрачной. Оно, естественно, появляется там, где создаются возможности для развития больших флуктуаций плотности. По этой причине сильно рассеивает свет вещество, находящееся в критическом состоянии. Это явление называется критической опалесценцией. (Следует заметить, что описанный метод исследования молекулярного рассеяния света вблизи критической точки, вообще говоря, неприменим. Точная теория критической опалесценции требует учета корреляции флуктуаций в близлежащих объемах газа; они не могут считаться независимыми в состояниях с большей сжимаемостью, где флуктуации весьма велики.)

Из формулы (26.10) следует также, что нагретая среда рассеивает электромагнитное излучение более интенсивно, чем холодная, так как флуктуации растут с температурой.

§ 27. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

27.1. Понятие о броуновском движении

Броуновским движением называется непрерывное хаотическое движение мельчайших (но еще макроскопических по размерам) частиц вещества, взвешенных в жидкости или газе. Это — явление, в котором флуктуации оказываются легко наблюдаемыми.

Броуновская частица перемещается за счет хаотических ударов многих молекул, бомбардирующих ее со всех сторон. Тела, которые достаточно велики, испытывают в каждый момент времени большое число ударов молекул. Импульсы, которые им передаются в двух каких-нибудь противоположных направлениях, всегда оказываются практически одинаковыми. Малые различия противоположно действующих сил, возникающих вследствие флуктуаций давления, не способны вызвать заметные смещения достаточно больших тел. Частица же с относительно малой поверхностью получает значительно меньшее число ударов. Воздействие на нее молекул жидкости или газа по некоторым направлениям часто оказывается некомпенсированным. Равнодействующая сил, действующих на броуновскую частицу, отлична от нуля. Она испытывает частые хаотические колебания по модулю и направлению. Результирующая сила в определенные моменты достаточна, чтобы сдвинуть частицу малой массы, поэтому частица беспорядочно двигается в среде. Модуль и направление ее скорости изменяются с большой частотой.

Факт существования броуновского движения подтверждает статистическую теорию и указывает на непрерывные нарушения второго начала термодинамики. Движущаяся в среде частица должна скоро остановиться вследствие потерь энергии на сопротивление движению и прийти в состояние покоя. Наличие же броуновского движения свидетельствует о существовании процессов, обратных рассеянию энергии на вязкое трение и идущих с убылью энтропии. Для поддержания дви-

жения частица непрерывно черпает энергию от окружающей среды, что прямо противоречит второму началу. Явление броуновского движения может быть объяснено только с точки зрения молекулярно-кинетической теории строения вещества.

27.2. Расчет среднего квадрата смещения броуновской частицы

Для нахождения количественных оценок запишем уравнение движения частицы. Для простоты ограничимся смещениями только вдоль оси Ox.

$$m\ddot{x} = -a\dot{x} + X(t), \tag{27.1}$$

где $(-a\dot{x})$ — сила вязкого трения, направленная против скорости частицы и пропорциональная ей. Для частиц, имеющих сферическую форму, постоянная a равна

$$a = 6\pi r\eta \tag{27.2}$$

(закон Стокса). Через η обозначен коэффициент вязкого трения, r — радиус броуновской частицы, $X(t)$ — проекция на ось Ox случайной силы, возникающей вследствие беспорядочных ударов молекул.

Поскольку действительное изменение силы $X(t)$ со временем не известно, прямое интегрирование уравнения (27.1) невозможно. Но это и не требуется. Так как сила, действующая на частицу, изменяется хаотически, то и ее положение, скорость и ускорение тоже будут неупорядоченно изменяться со временем. Все, что можно узнать о частице, — это связь между средними значениями некоторых величин. Попытаемся найти средний квадрат смещения частицы от начала координат за время t, достаточно большое по сравнению с интервалами изменения всех случайных величин.

Для этого сначала умножим уравнение (27.1) на x:

$$m\ddot{x}x = -a\dot{x}x + xX(t). \tag{27.3}$$

Прямым вычислением легко показать, что

$$\dot{x}x = \frac{1}{2}\frac{d(x^2)}{dt};\quad \ddot{x}x = \frac{1}{2}\frac{d^2(x^2)}{dt^2} - \dot{x}^2.$$

Обозначим x^2 через u. Подставим эти выражения в уравнение (27.3):

$$m\ddot{u} - 2m\dot{x}^2 = -a\dot{u} + 2xX(t). \tag{27.4}$$

Усредним теперь равенство (27.4) по множеству броуновских частиц, движущихся независимо друг от друга. Среднее значение параметра f равно

$$\bar{f} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i,$$

где сумма берется по всем частицам.

При усреднении отдельных слагаемых следует учесть три обстоятельства. Во-первых, для любой величины f

$$\dot{\bar{f}} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} f_i\right) = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\dot{f}_i = \bar{\dot{f}}.$$

Поэтому

$$\dot{\bar{u}} = \bar{\dot{u}};\ \ddot{\bar{u}} = \bar{\ddot{u}}.$$

Во-вторых, $\frac{m\dot{x}^2}{2}$ есть кинетическая энергия движения в направлении оси Ox. Броуновская частица представляет собой как бы «большую молекулу» среди «малых молекул» среды. Ее движение входит в общее тепловое движение системы «частица — среда». В условиях равновесия теорема о равномерном распределении энергии по степеням свободы равно пригодна как для молекул вещества среды, так и для броуновской частицы. Отсюда $\overline{\frac{m\dot{x}^2}{2}} = \frac{kT}{2}$.

В-третьих, результирующая интенсивность беспорядочных ударов молекул о частицу никак не связана с ее положением. $X(t)$ и x — две независимые случайные величины. Из этого следует $\overline{xX(t)} = \bar{x}\,\overline{X(t)}$. В силу изотропности хаотического движения молекул $\overline{X(t)} = 0$.

Согласно найденным результатам равенство

$$m\ddot{\bar{u}} - 2m\dot{\bar{x}}^2 = -a\dot{\bar{u}} + \overline{xX(t)}$$

(после перестановки слагаемых) можно представить в виде

$$\ddot{\bar{u}} + \frac{a}{m}\dot{\bar{u}} = \frac{2kT}{m}. \tag{27.5}$$

Для понижения порядка уравнения (27.5) сделаем подстановку $f = \dot{\bar{u}}$. Тогда оно примет вид

$$\dot{f} + \frac{a}{m}f = \frac{2kT}{m}. \tag{27.6}$$

Как нетрудно видеть, имеет место частное решение $f_1 = \frac{2kT}{a}$. Ищем теперь общее решение однородного уравнения

$$f_2 + \frac{a}{m}f_2 = 0.$$

Переменные в нем разделяются:

$$\frac{df_2}{f_2} = -\frac{a}{m}dt,$$

$$\ln f_2 = -\frac{a}{m}t + \ln C_2;\ C_2 = \text{const}.$$

Таким образом, общим решением уравнения (27.6) будет:

$$f = f_1 + f_2 = C_2 e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{2kT}{a}.$$

Тогда

$$\bar{u} = \int f dt = -\frac{m}{a} C_2 e^{-\frac{a}{m}t} + \frac{2kT}{a} t + C_1.$$

В реально проводимых опытах (Перрен, 1908 г.) использовались частицы с $r \sim 10^{-5}$ см и $m \sim 10^{-14}$ г. Для воды $\eta \sim 10^{-3}$ $\frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$. Тогда отношение $\frac{a}{m} \sim 10^8$ с$^{-1}$ и поэтому при достаточно больших временах наблюдения экспоненциальный член не будет играть никакой роли, так как быстро убывает. Поэтому можно положить $C_2 = 0$. Кроме того, примем $C_1 = 0$, что соответствует тому, что при $t = 0$ $\bar{x}^2 = 0$. Окончательно получаем:

$$\bar{x}^2 = \frac{2kT}{a} t.$$

Отсюда следует формула Эйнштейна — Смолуховского

$$\Delta x = \sqrt{\frac{kT}{3\pi r\eta}} \cdot \sqrt{t}, \qquad (27.7)$$

определяющая смещение броуновской частицы за время t. (Здесь $\Delta x = \sqrt{\bar{x}^2}$.)

Формула (27.7) допускает экспериментальную проверку. Отмечая положение частицы (или многих частиц) в поле зрения микроскопа (рис. 34), через каждые t секунд получим исходные данные для опытной проверки этого соотношения. Эксперимент подтверждает найденную зависимость Δx как от времени, так и от температуры, вязкости среды и размеров частиц.

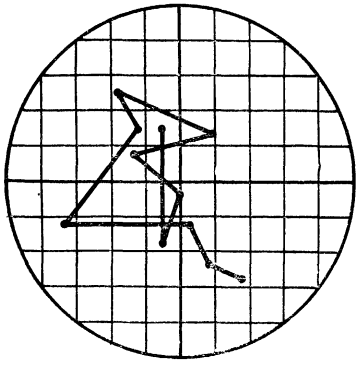

Рис. 34

27.3*. Броуновское движение и диффузия

Броуновское движение может быть рассмотрено и с других точек зрения. Например, если выделить в массе газа или жидкости определенный объем и следить за числом броуновских частиц в нем, то будут исследованы флуктуации плотности. Опыты такого рода непосредственно и наглядно продемонстрировали важный вывод статистической физики. Речь идет о возможной обратимости молекулярных процессов для систем из не-

большого числа частиц. Подсчитывая число частиц в поле зрения микроскопа, нетрудно обнаружить, что через определенные промежутки времени — «время возврата» — оно повторяется. (Измерения следует производить после того как будет достигнуто выравнивание концентраций во всей системе. Все результаты представляют собой данные, усредненные по весьма большому числу наблюдений.)

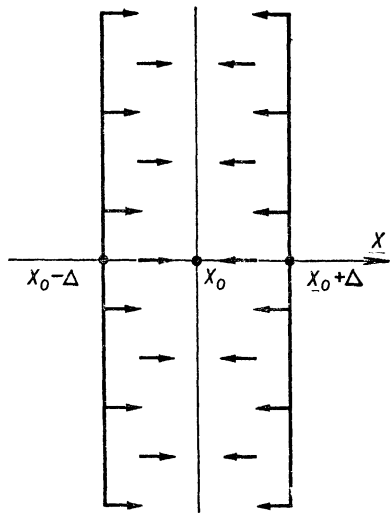

Рис. 35

Если броуновские частицы первоначально были сосредоточены в малом объеме, а потом рассеялись по всей массе раствора, то перед нами типичная картина диффузии. Исследование этого процесса приводит к установлению связи между коэффициентом диффузии и коэффициентом вязкости. Пусть ρ — число частиц в единице объема. Для простоты будем предполагать, что ρ зависит только от координаты x. Выделим мысленно в толще газа или жидкости плоскость, проходящую перпендикулярно оси Ox через точку $x = x_0$ (рис. 35). Обозначим через Δ среднеквадратичное смещение частиц за время τ; оно определяется по формуле (27.7). (Учтите, что обозначение Δx изменилось на Δ.)

За τ секунд половина из всех частиц, находящихся в слое между $x = x_0 - \Delta$ и $x = x_0$, сместится вправо, вдоль оси Ox, и пересечет плоскость $x = x_0$. Через площадь 1 см^2 пройдет в среднем $\frac{1}{2}\rho\left(x_0 - \frac{\Delta}{2}\right)\Delta$ частиц. В обратном направлении за то же время пройдет $\frac{1}{2}\rho\left(x_0 + \frac{\Delta}{2}\right)\Delta$ частиц. Разность этих величин даст результирующий поток броуновских частиц за время τ:

$$\frac{\Delta}{2}\left[\rho\left(x_0 - \frac{\Delta}{2}\right) - \rho\left(x_0 + \frac{\Delta}{2}\right)\right] \approx -\frac{\Delta^2}{2}\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_0.$$

Плотность потока, т. е. число частиц, проходящих через поверхность в 1 см^2 за время 1 с, равна

$$j = -D\frac{d\rho}{dx};\ D = \frac{\Delta^2}{2\tau}. \qquad (27.8)$$

Знак «—» показывает, что поток направлен в сторону уменьшения концентрации.

Согласно (27.8), (27.7) и (27.2) коэффициент диффузии D для частиц сферической формы оказывается равным

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}. \qquad (27.9)$$

Все величины, входящие в формулу (27.9), известны или могут быть измерены. В свое время это соотношение послужило для точных измерений постоянной Больцмана, а через нее — и постоянной Авогадро. (Существуют и другие способы вывода формулы (27.9), а через нее и фундаментального соотношения (27.7). Один из них рассмотрен в задаче (7.5).)

Задачи к главе VII

7.1. Найти флуктуацию числа частиц квантового идеального газа в произвольном квантовом состоянии.

Р е ш е н и е.

Для нахождения δ_n применим формулу (25 6) к распределениям Больцмана (21.8), Бозе (21.6) и Ферми (21.5) Получаем соответственно:

$$\delta_n = \sqrt{\bar{n}},$$
$$\delta_n = \sqrt{\bar{n}(1+\bar{n})}, \qquad (1)$$
$$\delta_n = \sqrt{\bar{n}(1-\bar{n})}.$$

7.2. Найти флуктуацию энергии равновесного электромагнитного излучения, приходящуюся на интервал частот $\Delta\omega$.

Р е ш е н и е.

Энергия электромагнитного поля, приходящаяся на интервал частот $\Delta\omega$, согласно (24.1) равна

$$\Delta E = \frac{V\hbar\omega^3\Delta\omega}{\pi^2c^3(f-1)}; \quad f = e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}.$$

С помощью (25.2) находим флуктуацию:

$$\delta_{\Delta E} = \sqrt{\frac{V\hbar^2 f\omega^4\Delta\omega}{\pi^2c^3(f-1)^2}}.$$

Это выражение представим в виде

$$\delta_{\Delta E} = \sqrt{\hbar\omega\Delta E + \frac{(\Delta E)^2\pi^2c^3}{V\omega^2\Delta\omega}}.$$

В области больших частот ($\hbar\omega >> kT$) можно оставить под корнем лишь первое слагаемое. Ему можно дать чисто корпускулярное толкование. Пусть Δn — среднее число фотонов с частотой между ω и $\omega + \Delta\omega$. Тогда $\Delta E = \hbar\omega\Delta n$,

$$\delta_{\Delta E} = \hbar\omega\delta_{\Delta n} = \hbar\omega\sqrt{\Delta n},$$

что совпадает с формулой (1) задачи 7.1 при $\Delta n << 1$.

При малых частотах под корнем доминирует второе слагаемое, а первым можно пренебречь:

$$\delta_{\Delta E} \approx \sqrt{\frac{(\Delta E)^2\pi^2c^3}{V\omega^2\Delta\omega}}.$$

Второе слагаемое соответствует волновым представлениям о природе света.

7.3. Объяснить на примере пружинных весов влияние флуктуаций на точность измерения.

Р е ш е н и е.

Современные высокочувствительные измерительные приборы позволяют регистрировать явление того же масштаба, что и флуктуации, вызываемые движением молекул в самом приборе. Если ожидаемое значение физической величины F меньше

или порядка среднеквадратичной флуктуации, т. е. $|F|<\delta_F$, то однократное измерение не позволяет судить о том, каково же на самом деле значение F. Прибор регистрирует тепловой фон, а не измеряемую величину F. В этом смысле говорят о естественном пределе чувствительности измерительных приборов.

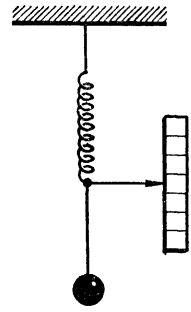

Рис. 36

Некоторое повышение точности достигается за счет многократных измерений. Действительно, если прибор регистрирует только собственные хаотические тепловые движения в механизме, то среднее значение его показаний будет равно нулю. Если же к тепловому фону добавить внешнее воздействие, то устройство начнет флуктуировать около нового положения равновесия, поэтому среднее положение указателя (стрелки) станет уже не нулевым. Однако и на этом пути скоро обнаруживается предел возрастания точности, так как оба положения равновесия должны четко отделяться друг от друга. Во всех случаях порядок наименьших значений величины F, еще доступных измерению, определяется флуктуацией.

Для примера рассмотрим пружинные весы (рис. 36). Стрелка чувствительных весов будет беспорядочно колебаться под воздействием тепловых движений молекул в пружине и флуктуаций давления в окружающей прибор воздушной среде. Смещению стрелки на Δx соответствует работа внешних сил:

$$\delta A = \frac{\gamma}{2}\,\Delta x^2,$$

где γ — коэффициент жесткости пружины. Поэтому вероятность флуктуации в положении указателя, связанной с удлинением пружины, согласно формуле (25.9) будет равна

$$dW(x) = \text{const}\, e^{-\frac{\gamma \Delta x^2}{2kT}}\, dx.$$

Запишем распределение в виде нормального гауссовского распределения (1.5):

$$dW(x) = f(x)\,dx; \quad f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\Delta x^2}}}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{\Delta x^2}{\overline{\Delta x^2}}}.$$

Отсюда

$$\delta_x = \sqrt{\frac{\overline{kT}}{\gamma}}.$$

Очевидно, груз весом менее $\gamma\delta_x$ взвешивать уже нельзя. Как и во многих других случаях, точность измерения может быть повышена за счет уменьшения температуры.

7.4. Определить предел чувствительности, обусловленный флуктуациями, для изобарического газового термометра с идеальным газом в качестве рабочего вещества.

Ответ. Наименьшее изменение температуры, которое может регистрировать прибор, по порядку величины равно $\frac{T}{\sqrt{N}}$.

Указание. Воспользоваться формулой (26.8) для оценки флуктуаций температуры.

7.5. Вывести формулу связи между коэффициентом вязкости и коэффициентом диффузии, рассматривая распределение эмульсии частиц в однородном поле тяготения.

Решение.

Если ось Oz направлена вертикально вверх, то выражение для потенциального поля, в котором находятся частицы, запишется так:

$$U = m^* g z,$$

где m^* — разность истинной массы частицы и массы жидкости, заключенной в ее объеме. (Тем самым учитывается действие выталкивающей силы Архимеда.) В условиях равновесия распределение частиц по высоте должно описываться формулой (17.9):

$$n(z) = n(0)\, e^{-\frac{m^* g z}{kT}}. \qquad (1)$$

С другой стороны, равновесное распределение эмульсии частиц есть результат динамического равновесия между потоком частиц, падающих вниз под действием силы тяжести, и потоком, возникающим в результате диффузии от нижних слоев к верхним, так как концентрация частиц в нижних слоях больше, чем в верхних.

Диффузионный поток описывается законом диффузии:

$$j = -D\frac{dn}{dz}.$$

Для определения величины нисходящего потока рассмотрим движение одной частицы под действием силы тяжести, архимедовой силы и силы сопротивления движению, равной $-a\dot{z}$, где $a = 6\pi r\eta$. Запишем уравнение Ньютона:

$$m\ddot{z} = -m^* g - a\dot{z}.$$

Отсюда

$$\ddot{z} = -\frac{a}{m}\dot{z} - \frac{gm^*}{m}.$$

Производная $\dot{z}$ есть скорость частицы v. Тогда для скорости имеем уравнение

$$\dot{v} + \frac{a}{m}v = -\frac{gm^*}{m},$$

которое совпадает по внешнему виду с уравнением (27.6). Это позволяет записать решение, пользуясь аналогией с решением уравнения (27.6),

$$v = Ce^{-\frac{a}{m}t} - \frac{gm^*}{a}.$$

Как указывалось (см. § 27.2), отношение $\frac{a}{m}$ в условиях реальных экспериментов очень велико, поэтому экспоненциальным членом можно пренебречь. Физически это означает, что практически мгновенно устанавливается движение с постоянной скоростью, равной по модулю $\frac{gm^*}{a}$.

Плотность потока, идущего вниз, будет равна

$$j = nv = \frac{gm^* n}{a}.$$

Приравнивая восходящий и нисходящий потоки, получаем:

$$\frac{gm^* n}{a} = -D\frac{dn}{dz}.$$

Интегрирование этого уравнения дает:

$$n(z) = n(0)\, e^{-\frac{gm^* z}{aD}}. \qquad (2)$$

Сравнивая (2) и (1), приходим к соотношению (27.9): $D = \frac{kT}{a}$.

Глава VIII
РАВНОВЕСИЕ ФАЗ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

§ 28. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ

28.1. Критерии наличия равновесия и его устойчивости

Второе начало термодинамики позволяет найти критерий наличия равновесия в системе и его устойчивости. В зависимости от того, при каких условиях устанавливается равновесие, формулировки критерия оказываются различными. Однако во всех случаях общим является то, что в состоянии равновесия какой-нибудь термодинамический потенциал имеет экстремум.

Назовем виртуальным такое бесконечно малое отклонение от равновесия, которое совместимо с заданными внешними условиями. Изменение параметра x при виртуальном отклонении обозначим через δx. По определению $\delta x = x - x_0$, где x_0 — значение параметра в положении равновесия.

Изменение термодинамической функции $I(x)$, происшедшее в результате виртуального отклонения, равно δI. Причем

$$\delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_0 \delta x.$$

Если функция $I(x)$ в состоянии равновесия имеет экстремум, то

$$\delta I = 0 \tag{28.1}$$

или

$$\left(\frac{\partial I}{\partial x}\right)_0 = 0. \tag{28.2}$$

Это необходимое условие равновесия, но не достаточное. Достаточное условие состоит в том, чтобы наряду с (28.2) вторая производная $\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right)_0$ имела определенный знак, обеспечивая существование максимума или минимума. (Если окажется, что $\left(\frac{\partial^2 I}{\partial x^2}\right)_0 = 0$, то третья производная должна равняться нулю, а знак четвертой производной опять-таки зависит от характера экстремума.)

Испытав отклонение от равновесия, всякая термодинамическая система согласно второму началу термодинамики возвращается в равновесное состояние. Поэтому наличие максимума или минимума соответствующей термодинамической функции необходимо для того, чтобы равновесие было устойчивым. Рассмотрим приложения указанных выше

критериев, причем ограничимся простой (P, V, T)-системой и разберем только три типичные ситуации.

1. Изолированная система с фиксированными значениями энергии, объема и числа частиц.

Система будет в равновесии, если

$$\delta S = 0, \tag{28.3}$$

и равновесие будет устойчивым, если

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 < 0. \tag{28.4}$$

Смысл написанных выражений заключается в том, что в равновесном состоянии энтропия максимальна, и поэтому любое малое отклонение от равновесия вызывает уменьшение энтропии. Предоставленная самой себе, система стремится перейти в состояние с большей энтропией. Это означает, что она самопроизвольно возвращается к равновесию. Следовательно, равновесное состояние является устойчивым. (Если окажется, что $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right)_0 = 0$, то четвертая производная должна быть отрицательной, а третья — равна нулю.)

2. Система в термостате при постоянных температуре, объеме и числе частиц.

Так как система не изолирована, то ее энергия и энтропия не постоянны. Поскольку эти величины имеют смысл как для равновесных, так и для неравновесных состояний, постольку в условиях данной задачи во всех состояниях имеет смысл свободная энергия $F = U - ST$. Система будет находиться в равновесии, если

$$\delta F = 0, \tag{28.5}$$

и оно окажется устойчивым, если

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x^2}\right)_0 > 0. \tag{28.6}$$

Соотношения (28.5) и (28.6) являются следствиями того, что свободная энергия изотермо-изохорической системы в равновесном состоянии минимальна.

3. Система в термостате при постоянных температуре, давлении и числе частиц.

Критерий устойчивого равновесия имеет вид

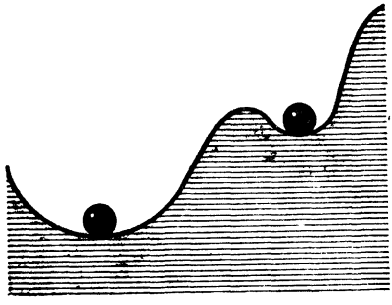

Рис. 37

$$\delta G = 0, \tag{28.7}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_0 > 0. \tag{28.8}$$

Заметим, что все термодинамические функции могут иметь несколько максимумов или соответственно минимумов. Так, например, для изолированной системы состояние с наибольшей энтропией назы-

вается стабильным (абсолютно устойчивым), состояния с меньшими по величине максимумами называются метастабильными. (На рисунке 37 проводится аналогия с механической системой: шарик в поле тяготения; для него устойчивое равновесие связано с минимумом потенциальной энергии.)

С точки зрения термодинамики система может находиться в метастабильном состоянии до тех пор, пока внешние воздействия «не столкнут ее с промежуточного уровня на основной». Реальные системы рано или поздно выходят из таких «полуустойчивых» состояний сами вследствие флуктуаций. Однако иногда время перехода в основное состояние может быть настолько большим, что с практической точки зрения метастабильное состояние может считаться стабильным. В качестве примера укажем обычное стекло. Оно находится в метастабильном аморфном состоянии и с течением времени кристаллизуется.

Детальное изучение критерия устойчивости дает важные данные о свойствах термодинамических систем. Проведем более подробное исследование изотермо-изобарической системы.

Пусть система из равновесного состояния A с параметрами (P, T, U, S, V) перейдет в близкое к начальному неравновесное состояние A_1 с параметрами (P, T, U_1, S_1, V_1). Если исходное состояние устойчиво, то для соответствующего переходу AA_1 изменения термодинамического потенциала Гиббса должно выполняться неравенство $\Delta G > 0$ или

$$(U_1 - U) - T(S_1 - S) + P(V_1 - V) > 0. \qquad (28.9)$$

Точно так же для переходов из равновесного состояния B с параметрами (P_1, T_1, U_1, S_1, V_1) в близкое к нему неравновесное состояние B_1 с параметрами (P_1, T_1, U, S, V) получаем:

$$(U - U_1) - T_1(S - S_1) + P_1(V - V_1) > 0. \qquad (28.10)$$

Складывая неравенства (28.9) и (28.10), приходим к соотношению

$$(S_1 - S)(T_1 - T) - (P_1 - P)(V_1 - V) > 0, \qquad (28.11)$$

в которое входят разности параметров, описывающих два близких равновесных состояния A и B. Формула (28.11) представляет собой достаточное условие устойчивости равновесия. Ее удобно записать в виде

$$\Delta S \Delta T - \Delta P \Delta T > 0. \qquad (28.12)$$

Рассматривая различные пути перехода системы из одного равновесного состояния в другое, с помощью соотношения (28.12) можно найти конкретные критерии устойчивости. При изохорическом процессе $\Delta V = 0$, и условие (28.12) приводит к неравенству

$$\Delta S_V \Delta T > 0. \qquad (28.13)$$

Поскольку

$$\Delta S_V = \frac{C_V \Delta T}{T},$$

из (28.13) следует критерий устойчивости:

$$C_V > 0. \tag{28.14}$$

Если предположить изотермический способ перехода, то $\Delta T = 0$ и неравенство (28.12) примет вид

$$-\Delta P_T \Delta V > 0. \tag{28.15}$$

При достаточно малых ΔV с точностью до линейных членов

$$\Delta P_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

Поэтому приходим к выводу, что для устойчивости равновесия необходимо

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0. \tag{28.16}$$

Если для системы почему-либо $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0$, то следует перейти в анализе к следующим приближениям:

$$\Delta P_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \Delta V^2 + \frac{1}{6}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T \Delta V^3 + \ldots.$$

Во всяком случае, ΔV и ΔP_T непременно должны быть противоположны по знаку. Отсюда условия:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \tag{28.17}$$

Физический смысл требования (28.16) заключается в следующем: система должна «пружинить». Это означает, что при уменьшении объема в системе должно возрастать давление и уравновешивать внешнюю силу, вызвавшую первоначальное сжатие. В противном случае система будет сжиматься неограниченно. Точно так же при $C_V < 0$ система, получив теплоту, охладится, что вызовет дальнейшее поступление теплоты и, следовательно, дальнейшее охлаждение.

Результаты термодинамического исследования критериев наличия равновесия и его устойчивости совпадают с данными статистического анализа устойчивости равновесия относительно флуктуаций, полученными в § 26.

28.2. Равновесие в системе, состоящей из двух подсистем

Рассмотрим изолированную систему, для которой $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, $N = \text{const}$, и допустим, что она состоит из двух подсистем. Пусть каждая из них находится в равновесии, но система в целом не обязательно равновесна. Выясним условия, при которых наступит равновесие всей системы.

Обе части сложной системы находятся во взаимодействии, которое в общем случае может осуществляться посредством совершения ра-

боты, теплообмена и перехода частиц из одной подсистемы в другую. Каждая из частей совершает равновесный процесс. Изменение их параметров определяется основным термодинамическим равенством (13 3):

$$\begin{cases} T_1 dS_1 = dU_1 + P_1 dV_1 - \mu_1 dN_1, \\ T_2 dS_2 = dU_2 + P_2 dV_2 - \mu_2 dN_2. \end{cases} \tag{28.18}$$

Как следствие изолированности системы

$$dU_1 = -dU_2; \quad dN_1 = -dN_2; \quad dV_1 = -dV_2.$$

Наступлению равновесия соответствует максимум энтропии. В точке максимума $dS = 0$. Поскольку энтропия — аддитивная величина,

$$dS = dS_1 + dS_2.$$

Складывая вместе равенства (28.18) и учитывая связи между изменениями параметров подсистем, получаем:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right) dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dN_1 = 0.$$

Поскольку приращения dU_1, dV_1 и dN_1 произвольны, то равенство нулю будет иметь место только при выполнении соотношений

$$T_1 = T_2; \quad P_1 = P_2; \quad \mu_1 = \mu_2. \tag{28.19}$$

При $T_1 = T_2$ нет теплообмена и устанавливается термическое равновесие; равенство давлений означает наличие механического равновесия; при равенстве химических потенциалов говорят о диффузионном равновесии, что соответствует отсутствию переходов частиц из одной подсистемы в другую.

Для простой системы изменения трех параметров T, P и μ являются взаимосвязанными. Это следует из уравнений состояния и явно отображается в уравнении (13.19):

$$Nd\mu + SdT - VdP = 0.$$

Такие соотношения должны выполняться для каждой из подсистем в отдельности. При наличии равновесия температуры, давления и химические потенциалы обеих частей системы одинаковы. Поэтому существует только один независимый параметр, который можно изменять, не нарушая равновесия во всей сложной системе.

Для систем, состоящих из частиц одного сорта, химические потенциалы есть функции только давления и температуры. Поэтому можно записать уравнения:

$$\mu_1 (T, P) = \mu_2 (T, P). \tag{28.20}$$

Решения этого уравнения определяют связь температуры и давления в условиях равновесия. Мы вернемся к нему в дальнейшем при рассмотрении фазовых превращений.

Пусть $T_1 = T_2$ и $P_1 = P_2$, но $\mu_1 \neq \mu_2$. Тогда система не будет в равновесии и частицы будут переходить из одной части системы в другую. Энтропия системы будет расти, пока не наступит равновесие.

Вследствие того, что $dS \geqslant 0$, при сложении равенств (28.18) получим

$$\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)dU_1+\left(\frac{P_1}{T_1}-\frac{P_2}{T_2}\right)dV_1-\left(\frac{\mu_1}{T_1}-\frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1 \geqslant 0$$

или

$$\frac{\mu_2-\mu_1}{T_1}dN_1 \geqslant 0.$$

Если $\mu_2 > \mu_1$, то $dN_1 > 0$. Таким образом, частицы перемещаются в область с меньшим химическим потенциалом.

§ 29. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ДВУХ ФАЗ ОДНОГО И ТОГО ЖЕ ВЕЩЕСТВА

29.1. Понятие фазы

Система может состоять из нескольких тел, отличающихся друг от друга по своим физическим характеристикам и химическому составу. Может ли система любой степени сложности находиться в равновесии и каковы условия, при которых оно возможно? Ответ на этот вопрос имеет большое теоретическое и практическое значение. Важным случаем поставленной задачи являются фазовые равновесия.

Определим, что такое фаза. Если физические свойства вещества, составляющего систему, одинаковы во всех ее точках, то система называется гомогенной. Системы, состоящие из нескольких гомогенных, называются гетерогенными. Фазой называется физически однородное тело, являющееся частью гетерогенной системы и отделенное от других частей четко выделенной поверхностью раздела. На границах фаз скачком изменяются некоторые характеристики вещества, термодинамические параметры и функции.

Твердые тела, различающиеся по физическим свойствам, обычно представляют собой отдельные фазы. Жидкие фазы должны быть различными по химическому составу в количественном или качественном отношении. Так, насыщенный раствор этилового эфира в воде и насыщенный раствор воды в эфире являются двумя разными фазами потому, что они не смешиваются и образуют границу раздела. При небольших давлениях газы смешиваются в любых пропорциях, образуя однородную смесь. Вследствие этого обычно имеет место одна газовая фаза. Но и здесь могут быть специальные случаи, когда необходимо различать несколько фаз, например электронный газ внутри и вне металла.

Твердое, жидкое и газообразное агрегатные состояния одного и того же вещества образуют, как правило, отдельные фазы. Не следует, однако, путать понятие фазы с понятием агрегатного состояния. Агрегатных состояний всего три (если не считать плазму), фаз — неограниченное число, потому что одно и то же по химическому составу вещество может иметь в твердом состоянии несколько фаз. К примеру, лед имеет не менее шести кристаллических модификаций — различных фаз.

29.2. Уравнение Клапейрона — Клаузиуса

Рассмотрим систему, состоящую из двух фаз одного и того же вещества. По отношению к простой (P, V, T)-системе такой объект обладает дополнительной степенью свободы: возможны равновесные состояния с различным количеством вещества в каждой из фаз.

Две фазы представляют собой две независимые подсистемы одной общей системы. Поэтому условия равновесия в изолированной двухфазной системе выражаются равенствами (28.19) или уравнением (28.20). Равновесие устанавливается только тогда, когда давление и температура примут значения, являющиеся корнями уравнения (28.20).

При заданных функциях $\mu_1(T, P)$ и $\mu_2(T, P)$ с помощью уравнения (28.20) можно найти зависимость давления от температуры для равновесных двухфазных состояний. Выведем из этого соотношения дифференциальное уравнение, определяющее функцию $P(T)$.

Продифференцируем равенство (28.20) по T, считая давление функцией от температуры:

$$\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Из этого следует:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T}. \tag{29.1}$$

Как было показано ранее, химический потенциал есть удельный термодинамический потенциал Гиббса в расчете на одну частицу, т. е.

$$\mu = \frac{G}{N}.$$

Поэтому

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P; \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T.$$

Производные от термодинамического потенциала равны энтропии и объему (см. (12.10)):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V.$$

Отсюда видно, что $\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P$ есть удельная энтропия, а $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T$ — удельный объем.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1}{\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1}.$$

(Знак «$\sim$» обозначает, что берутся удельные величины.) Умножая

числитель и знаменатель на число Авогадро, придем к удельным характеристикам в расчете на моль (обозначения оставим прежние).

Разность $\tilde{S}_2 - \tilde{S}_1$ представляет собой изменение энтропии при переходе одного моля вещества из фазы I в фазу II при температуре и давлении равновесного двухфазного состояния. При постоянной температуре $\Delta\tilde{S} = \frac{q}{T}$, где q — тепловой эффект процесса (из расчета на 1 моль вещества), который называется скрытой теплотой перехода вещества из одной фазы в другую. Окончательно уравнение для кривой равновесия фаз записывают в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1)}. \qquad (29.2)$$

Оно называется уравнением Клапейрона — Клаузиуса.

Параметры q и $\tilde{V}$, стоящие в правой части уравнения, есть функции давления и температуры, точный вид которых обычно неизвестен. Поэтому проинтегрировать уравнение Клапейрона — Клаузиуса, как правило, не удается. Теоретически оно имеет важное значение, так как позволяет исследовать некоторые общие особенности фазовых переходов. Практическая ценность этого соотношения заключается, в частности, в том, что по легко измеримым величинам P, T и $\tilde{V}$ вычисляется скрытая теплота перехода.

Если $q > 0$, то для большинства веществ $\tilde{V}_2 > \tilde{V}_1$. Поэтому давление в двухфазной системе растет с температурой. Но бывают и исключения: удельный объем льда больше удельного объема воды. Поэтому для процесса плавления льда имеется обратная зависимость. Лед под давлением плавится при температуре ниже 0 °С. Эта аномалия найдена и у некоторых других веществ.

Кривая равновесия фаз $P(T)$ (рис. 38, жирная линия) разграничивает две области, в которых устойчивы только однофазные состояния. Переход от низкотемпературной фазы к высокотемпературной требует теплоты ($q > 0$). Пусть в точке A твердая фаза устойчива. Система «твердое тело — жидкость» в точке A не будет находиться в равновесии. В ней будет идти (при $P = P_A$ и $T = T_A$) фазовый переход до тех пор, пока жидкая фаза не исчезнет. Если при постоянном давлении $P = P_A$ твердое тело нагревать (пунктир AB на рис. 38), то при $T = T_B$ произойдет скачкообразное возникновение жидкой фазы (тело начнет плавиться). Дальнейший нагрев не изменяет температуру системы. Его результатом будет лишь постепенное увеличение массы жидкости в системе. (При прекращении нагрева состояние системы больше не изменяется.) Повышение температуры произойдет только после полного исчезновения твердой фазы (пунктир

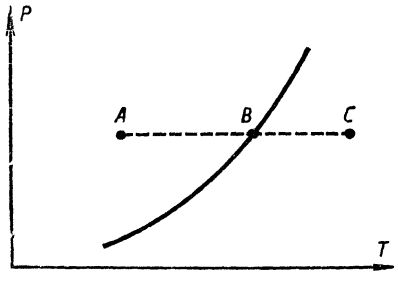

Рис. 38

BC). Если перемещать систему по кривой равновесия фаз, то равновесие не нарушается и в каждой фазе масса вещества сохраняется.

§ 30. ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ЖИДКОСТЬ», «ЖИДКОСТЬ — ГАЗ», «ТВЕРДОЕ ТЕЛО — ГАЗ»

30.1. Тройная точка. Критическая точка

Условия равновесия нетрудно обобщить на случай одновременного сосуществования трех фаз одного и того же вещества. Должны выполняться равенства

$$T_1 = T_2 = T_3;\ P_1 = P_2 = P_3;$$
$$\mu_1 = \mu_2 = \mu_3.$$

Им соответствуют уравнения

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P) = \mu_3(T, P).$$

Решение системы из двух уравнений с двумя неизвестными определяет температуру и давление в так называемой тройной точке, в которой могут сосуществовать в равновесии все три фазы.

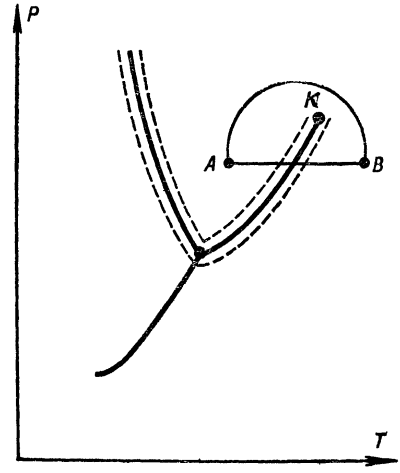

Рис. 39

На рисунке 39 схематически даны кривые равновесия «лед — вода», «вода — пар», «лед — пар» (жирные линии). Все три кривые сходятся в одной точке ($t = 0{,}0100$ °C, $P = 600$ Па).

Особенностью систем, для которых все фазы имеют один и тот же химический состав, является совпадение жидкой и газообразной фаз с соответствующими агрегатными состояниями вещества. Твердое состояние может иметь несколько модификаций. Поэтому появляются тройные точки, где в равновесии находятся две твердые фазы и жидкость или газ или три твердые фазы. На рисунке 40 дана диаграмма кривых равновесия фаз для серы, у которой имеется по крайней мере две кристаллические модификации: ромбическая и моноклинная и соответственно три тройных точки.

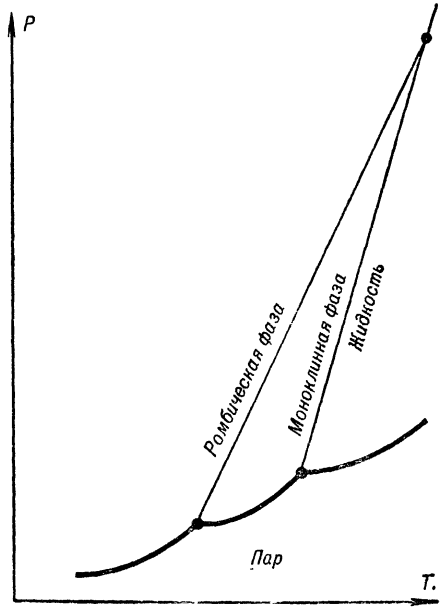

Рис. 40

Кривые равновесия «твердое тело — жидкость», «твердое тело — газ» ничем не ограничены и простираются так далеко, как только позволяет проследить эксперимент, в область

высоких давлений и температур (равновесие с жидкостью) и в область низких давлений и температур (равновесие с газом). Кривая равновесия «жидкость — газ» заканчивается в конечной точке на диаграмме в переменных P и T. Эта точка называется критической (точка K на рис. 39).

Между твердыми кристаллическими телами, с одной стороны, и жидкостями и газами, с другой, имеется принципиальное отличие во внутреннем строении. В твердых телах существует дальний порядок в расположении частиц, в жидкостях и газах его нет. Поэтому переход твердой фазы в жидкую или газообразную ни при каких обстоятельствах невозможен без скачкообразного изменения свойств вещества. Между жидкостью и газом такого качественного барьера нет. И поэтому должна существовать область давлений и температур, где все свойства этих состояний вещества окажутся близкими, а в какой-то точке и совпадающими.

Эти два агрегатные состояния обладают относительной различимостью только при давлениях и температурах, меньших критических. Сами термины «жидкость», «газ» имеют смысл лишь при наличии обеих фаз в системе. При перемещении точки, изображающей двухфазную систему «жидкость — газ», вдоль кривой равновесия фаз масса каждой фазы сохраняется. Однако по мере приближения к критической точке свойства обеих фаз сближаются. Сравниваются удельные объемы (плотности), уменьшается поверхностное натяжение, все меньше становится удельная теплота перехода. Наконец, в критической точке всякие различия пропадают, исчезает граница раздела, двухфазная система становится однофазной. В закритической области имеется лишь одно состояние вещества, которое, в сущности, незаконно называть жидкостью или газом.

Характерно, что жидкость можно перевести в пар двумя способами: через точку сосуществования двух фаз (отрезок AB на рис. 39) и, минуя двухфазные состояния, путем обхода критической точки сверху.

30.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса и система «жидкость — газ»

Определенное сходство жидкого и газообразного состояний отражено в феноменологических уравнениях состояния вещества, которые описывают и газ, и жидкость одновременно. Наиболее известным из них является уравнение Ван-дер-Ваальса[1]. (Ранее отмечалось, что для насыщенных паров и жидкостей это уравнение в количественном отношении неудовлетворительно, хотя и дает качественно правильные результаты.)

Типичный ход экспериментальных изотерм изображен на рисунке 41. Заметим, что при равновесных значениях P и T для двухфазных систем может быть любое сочетание масс обеих фаз. Вследствие этого объем двухфазной системы при заданных давлении и температуре

[1] См. теоретическое обоснование в § 18.2.

может быть любой в пределах от $m\tilde{V}_1$ до $m\tilde{V}_2$, где m — масса всей системы, а $\tilde{V}_1$ и $\tilde{V}_2$ — удельные объемы фаз. Поэтому на диаграмме P — V двухфазным состояниям соответствует не кривая, а целая область, которая расположена на рисунке 41 ниже точки K и ограничена пунктиром. В этой области изотермы идут горизонтально, так как давление в системе, состоящей из двух фаз, зависит только от температуры. Отрезок ab на изотерме пропорционален массе вещества в газообразной фазе, отрезок bc пропорционален массе жидкой фазы. Справа от области равновесия двух фаз расположены точки, где устойчивы чисто газовые состояния, слева — жидкостные. Точка K — критическая. Область, расположенная выше этой точки (вверх и вправо от критической изотермы), соответствует только однофазным состояниям.

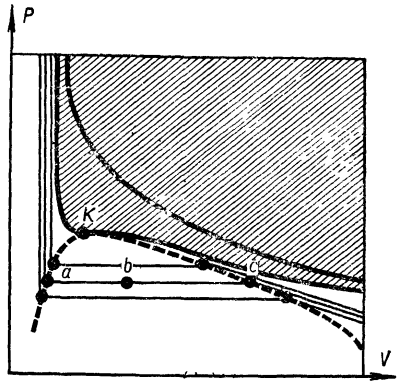

Рис. 41

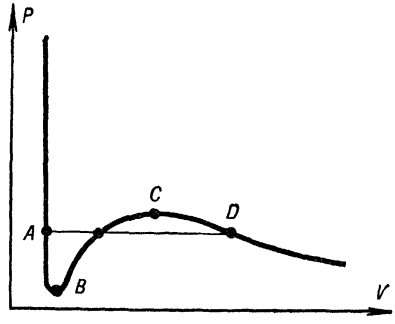

Рис. 42

Сопоставим экспериментальные изотермы с теми, что дает уравнение Ван-дер-Ваальса

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \qquad (30.1)$$

(записано в расчете на 1 моль). Общий ход кривой (30.1) отображен на рисунке 42. Участок левее точки A описывает жидкость, участок правее точки D — газ. Двухфазных состояний (прямая AD) уравнение передать не может. Точки A и D являются граничными между устойчивыми однофазными и устойчивыми двухфазными состояниями вещества. Соответствующие им значения объема могут быть найдены как меньший и больший из трех корней уравнения (30.1), записанного при фиксированных P и T. При $T = T_k$ и $P = P_k$, которые имеют значения

$$T_k = \frac{8a}{27Rb}; \quad P_k = \frac{a}{27b^2},$$

имеется только один корень:

$$V_k = 3b.$$

При $T > T_k$ имеется один действительный корень. Следовательно, при $T > T_k$ не может быть двухфазных состояний. Это позволяет отождествить точку (P_k, V_k) с критической. При $T > T_k$ существует только

одно состояние, которое нельзя отнести ни к газу, ни к жидкости (заштриховано на рис. 41). На диаграмме видно, что оно непрерывным образом переходит как в жидкое, так и в газообразное состояния в соответствующих областях значений переменных P, V.

Как легко показать, критическая изотерма Ван-дер-Ваальса ($T = T_k$) имеет перегиб в критической точке, где

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0; \quad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \tag{30.2}$$

Эти же соотношения следуют из общих правил устойчивости равновесия простой однофазной (P, V, T)-системы [см. (28.17)].

В критической точке для любого вещества производная $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ должна обращаться в нуль, так как эта точка есть предел горизонтальных отрезков, изображающих двухфазные состояния на диаграмме в переменных P — V.

Вещество в критической точке обладает рядом особенностей. Так, изотермический коэффициент сжимаемости бесконечен:

$$\beta_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty.$$

Это приводит к возникновению разных неоднородностей в веществе (см. § 26.2). Обращаются в бесконечность и коэффициент объемного расширения, и теплоемкость C_P, и некоторые другие характеристики. (В частности, это выполняется для газа Ван-дер-Ваальса.)

30.3. Метастабильные состояния вещества. Образование новой фазы

Опыт показывает, что к кривым равновесия «жидкость — пар», «твердое тело — жидкость» примыкают области существования полуустойчивых метастабильных состояний (они изображены условно пунктиром на рис. 39). Это означает, например, что в области, где строго устойчива жидкая фаза, может при некоторых условиях существовать газообразная фаза в виде пересыщенного пара. Таковы же состояния перегретой жидкости (в области газовой фазы) и переохлажденной жидкости (в области твердой фазы). Наблюдаемым состояниям могут соответствовать точки, довольно далеко расположенные от кривых равновесия двух фаз. Метастабильные состояния изображаются на рисунке 42 отрезками AB и CD изотермы Ван-дер-Ваальса (участок BC отвечает неустойчивым состояниям вещества, которые не наблюдаются в природе).

Подобные явления возникают при фазовых переходах в хорошо очищенном веществе. Дело в том, что новая фаза образуется в старой в мелкодисперсном виде (пузырьки пара в жидкости при кипении, капли в насыщенном паре, мелкие кристаллики в растворе). Начало новой фазе дают флуктуации плотности вещества. Однако, чтобы фазовый переход реализовался, зародыши новой фазы должны быть устойчивы, должны иметь способность к росту в заданных условиях.

А это зависит еще и от размеров образования. В малом зародыше значительная доля частиц находится в тонком поверхностном слое, являющемся границей раздела старой и новой фаз. Поэтому при анализе его устойчивости нельзя пренебречь поверхностными явлениями, как это делалось до сих пор.

При изменении площади поверхности Σ совершается работа $\delta A = -\sigma d\Sigma$, где σ — коэффициент поверхностного натяжения. Он зависит от сорта частиц, образующих границу раздела, и от температуры. При постоянной температуре работа равна убыли свободной энергии. Отсюда $dF = \sigma d\Sigma$ [см. (12.17)]. Поэтому свободную энергию целесообразно использовать для нахождения условий равновесия двухфазной системы с учетом свойств поверхности раздела фаз.

Пусть температура, полный объем и полное число частиц в этой системе постоянны. Согласно (12.18) и (13.5) изменение свободной энергии при перераспределении объемов и числа частиц в фазах равно

$$dF = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \sigma d\Sigma.$$

Поскольку

$$V_1 + V_2 = V = \text{const}; \quad N_1 + N_2 = N = \text{const},$$

то

$$dV_1 = -dV_2; \; dN_1 = -dN_2.$$

Кроме того,

$$d\Sigma = \frac{d\Sigma}{dV_1} dV_1.$$

Таким образом,

$$dF = \left(P_2 - P_1 + \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1}\right) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2)\, dN_1.$$

При равновесии $dF = 0$, и поэтому $\mu_1 = \mu_2$ и

$$P_2 = P_1 - \sigma \frac{d\Sigma}{dV_1}. \tag{30.3}$$

Производная $\frac{d\Sigma}{dV_1}$ зависит от кривизны поверхности. Для сферы

$$\frac{d\Sigma}{dV} = \frac{d\,(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r}.$$

Отсюда очевидно, что давление в каждой фазе при кривой поверхности раздела будет неодинаковым. Второе слагаемое в правой части формулы (30.3) называется поверхностным давлением. Оно направлено от выпуклой стороны поверхности к вогнутой. Поверхностное давление равно нулю, если граница раздела плоская, и пренебрежимо мало для больших тел, так как кривизна поверхности для них невелика. В маленьких же капельках или пузырьках поверхностное давление будет значительным и тем больше, чем меньше радиус образования.

Применим полученные данные к зародышу новой фазы. Для определенности рассмотрим кипение воды. Пусть давление и температура таковы, что устойчива только газовая фаза. Вода должна закипеть и превратиться в пар. Но этого не происходит, если жидкость чистая, и точка на P — T-диаграмме близка к кривой равновесия фаз. Кипение — это образование мельчайших пузырьков пара в толще воды. Если сумма внешнего и поверхностного давления больше давления насыщенных паров при заданной температуре, то пузырек будет сжиматься, пока не исчезнет. При некотором уменьшении давления или при увеличении температуры зародыши газовой фазы окажутся устойчивыми и вода закипит.

На практике «задержки» кипения обычно не бывает. Дело в том, что в воде, как правило, имеются достаточно крупные «центры» образования новой фазы в виде пылинок, пузырьков растворенного газа, заряженных частиц и т. д.

30.4. Зависимость давления насыщенных паров от температуры

Для кривой равновесия «жидкость — пар» можно получить приближенное решение уравнения Клапейрона — Клаузиуса. В области, достаточно далекой от критической точки, в широком интервале значений P и T $q \approx \text{const}$ и удельный объем газа значительно больше удельного объема жидкости. Поэтому $\tilde{V}_2 - \tilde{V}_1 \approx \approx \tilde{V}_2$. Допустим еще в качестве грубой оценки, что для насыщенных паров выполняется уравнение Менделеева — Клапейрона, тогда

$$\tilde{V}_2 = \frac{RT}{P}$$

и согласно (29.2)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{RT^2}.$$

Разделим переменные

$$\frac{dP}{P} = \frac{q}{R}\frac{dT}{T^2}$$

и после интегрирования получим:

$$P = Ce^{-\frac{q}{RT}}.$$

Константы C и q определяются из опыта. Эта же формула приблизительно верна для кривой сублимации (с другими C и q).

§ 31. РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

31.1. Условие равновесия относительно реакций

Гомогенная, т. е. физически однородная, система может состоять из частиц различных сортов. В ней могут происходить химические реакции, явления диссоциации и ассоциации, полимеризации и деструкции и т. д. Общая черта всех этих процессов, которые далее будем назы-

вать просто реакциями, состоит в изменении числа частиц каких-либо разновидностей.

Всякая реакция может идти как в прямом, так и в обратном направлении, в зависимости от давления, температуры и других условий. При равновесии с термодинамической точки зрения реакции прекращаются, так как число частиц каждого сорта остается постоянным.

Уравнение реакции записывается в виде

$$\sum_i \nu_i A_i = 0,$$

где A_i — химические символы или иные обозначения реагирующих веществ, ν_i — число частиц, приходящееся на единичный акт реакции. Эти коэффициенты положительны для частиц, вступающих в реакцию, и отрицательны для продуктов реакций. (Ясно, что выбор знака условен.)

Условие равновесия при постоянных температуре и давлении есть минимум термодинамического потенциала Гиббса. При равновесии

$$\sum_i \frac{\partial G}{\partial N_i} \delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i = 0. \qquad (31.1)$$

В данном случае δN_i — не любые приращения числа частиц: нетрудно видеть, что

$$\delta N_1 : \delta N_2 : \delta N_3 : \ldots = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \ldots .$$

Поэтому равенство (31.1) можно поделить на общий множитель. В итоге получаем:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0. \qquad (31.2)$$

Химические потенциалы μ_i являются функциями не только давления и температуры, но и зависят от чисел N_i, определяющих число частиц каждого сорта в условиях равновесия. Смысл формулы (31.2) в том, что она указывает на взаимосвязь значений N_i.

Хотя условие равновесия (31.2) получено для изотермо-изобарической системы, можно показать, что оно справедливо и в других случаях. Для изолированной системы вывод сделан в задаче 8.4.

31.2. Понятие компоненты

Пусть в системе протекает одновременно несколько реакций. Для каждой из них можно записать уравнение реакции и условие равновесия, выражаемое равенством типа (31.2). Если в системе имеется m сортов частиц, между которыми происходит n реакций, то имеется $m - n$ чисел N_i, которые можно изменять произвольно, не нарушая равновесия (при фиксированных P и T). Очевидно, равновесие возможно, если $m \geqslant n$.

Назовем компонентой такую часть равновесной системы, содержание которой не зависит от присутствия других веществ в системе. В смеси нереагирующих частиц компонент столько, сколько сортов

частиц. Если между веществами, входящими в систему, происходят реакции, то число компонент меньше числа сортов частиц. В равновесной системе число компонент равно числу сортов частиц минус число реакций, протекающих между ними. Так в смеси газов SO_2 и O_2 две компоненты, хотя сортов частиц три: молекулы SO_2, O_2 и SO_3, которые образуются в результате реакции

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3.$$

Число молекул SO_2 или O_2 можно взять какое угодно. Число молекул SO_3 однозначно определяется содержанием SO_2, O_2, давлением и температурой.

Вместо чисел N_i удобнее пользоваться концентрациями c_i. Пусть N — общее число частиц в системе. По определению $c_i = \frac{N_i}{N}$. Так как $\sum\limits_i N_i = N$, то $\sum\limits_i c_i = 1$. Суммирование ведется по всем сортам частиц в системе. В равновесных состояниях число независимых концентраций c_i на единицу меньше числа компонент. Равновесие не нарушится, если содержание всех веществ увеличить в одно и то же число раз. Действительно, давление, температура и концентрации при этом не изменяются. (Это означало бы, что к данной равновесной системе добавлено еще несколько таких же систем.)

31.3*. Закон действующих масс

Рассмотрим смесь идеальных газов, заключенную в объем V. В виду отсутствия взаимодействия между частицами и малости их собственного объема молекулы каждого сорта ведут себя так, как будто они одни заполняют весь объем. Пусть P_i — давление, которое создает на стенки i-я компонента. В условиях равновесия

$$P_i V = kN_i T$$

и

$$PV = kNT,$$

где

$$N = \sum_i N_i; \quad P = \sum_i P_i$$

(закон Дальтона).

Все молекулы i-го сорта представляют собой отдельную подсистему, для которой пригодны все ранее полученные выражения термодинамических функций идеальных газов. Для нахождения химического потенциала произвольной компоненты воспользуемся данными задачи 5.8.

$$\mu_i = kT \ln P_i + f_i(T), \tag{31.3}$$

где функция $f_i(T)$ определяется соотношением (2) задачи 5.8 для двухатомного газа и формулой

$$f_i(T) = -kT \ln kT \left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}$$

для одноатомного газа.

Если между веществами газовой смеси возможна реакция, то возникает сомнение: допустимо ли использовать формулы, справедливые только для идеального газа? Однако в состоянии равновесия реакция не идет. Поэтому смесь реагирующих газов можно рассматривать термодинамически как совокупность невзаимодействующих частиц.

Условие равновесия относительно реакции имеет вид (31.2). Подставляя сюда μ_i из (31.3), получаем:

$$\prod_i c_i^{\nu_i} = K(T, P), \tag{31.4}$$

где

$$K(T, P) = P^{-\sum_i \nu_i} e^{-\frac{1}{kT}\sum_i f_i(T)}. \tag{31.5}$$

Формула (31.4) выражает закон действующих масс. Величина $K(T, P)$ называется константой химического равновесия. Этот закон справедлив не только для газов, но и для реакций между растворенными веществами при небольших концентрациях. Он имеет много полезных приложений.

31.4. Многофазная и многокомпонентная система

Перейдем теперь к системе, состоящей из n фаз и a сортов частиц, между которыми могут происходить b реакций. Число компонент, равное $a - b$, обозначим через r. Систему считаем изолированной, поверхностные явления учитывать не будем.

Фазы представляют собой отдельные гомогенные подсистемы. Объемы фаз будут постоянными, если достигнуто механическое равновесие. Его условием является равенство давлений во всех фазах:

$$P_1 = P_2 = \ldots = P_n. \tag{31.6}$$

Подсистемы не должны обмениваться теплотой. Для достижения термического равновесия необходимо равенство температур во всех фазах:

$$T_1 = T_2 = \ldots = T_n. \tag{31.7}$$

Частицы не будут переходить из фазы в фазу, если выполняется равенство химических потенциалов для каждого сорта частиц во всех фазах:

$$\mu_1^\alpha = \mu_2^\alpha = \ldots = \mu_n^\alpha. \tag{31.8}$$

Верхний индекс обозначает сорт частиц, нижний — номер фазы. Таких строчек равенств следует написать столько, сколько различных видов веществ имеется в системе (т. е. a).

В состоянии равновесия реакции во всех фазах прекращаются. Условие равновесия относительно реакций

$$\sum_{\alpha}\mu^{\alpha}\nu_{\alpha}^{\beta}=0;\ \beta=1,\ 2,\ \ldots,\ b, \tag{31.9}$$

где μ^{α} — равновесное значение химического потенциала, одинаковое во всех фазах. Равенств типа (31.9) следует записать столько, сколько различных реакций происходит в системе.

Выражения (31.6) — (31.9) описывают условия равновесия в сложной, многофазной и многокомпонентной системе. Им эквивалентна система уравнений

$$\begin{aligned}
&\mu_1^1=\mu_2^1=\ldots=\mu_n^1;\\
&\mu_1^2=\mu_2^2=\ldots=\mu_n^2;\\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\\
&\mu_1^r=\mu_2^r=\ldots=\mu_n^r,
\end{aligned} \tag{31.10}$$

в которой химические потенциалы рассматриваются как функции температуры T, давления P и концентраций c_k^i (верхний индекс — сорт частиц, нижний — фаза). В принципе, решая уравнения, можно найти равновесные значения этих переменных. Посмотрим, всегда ли система (31.10) имеет решение.

Число строк равенств (31.10) равно r, а не a, потому что соотношения (31.9) позволяют выразить одни химические потенциалы через другие. Каждая строка представляет собой совокупность $n-1$ независимых уравнений. (Например, первая строчка: $\mu_1^1=\mu_2^1$; $\mu_1^1=\mu_3^1$; ...; $\mu_1^1=\mu_n^1$.) Поэтому в системе всего $r(n-1)$ независимых уравнений.

Число же независимых переменных равно $n(r-1)+2$. Это давление, температура и $n(r-1)$ концентраций. Действительно, при записи уравнений (31.10) учтены условия (31.6) — (31.8). Из na концентраций c_k^i необходимо взять nb, чтобы обеспечить автоматическое выполнение соотношений (31.9) во всех фазах. Из оставшихся концентраций независимыми переменными оказываются только $n(r-1)$, так как в каждой фазе сумма концентраций должна быть равна единице.

Система будет иметь решение, если число независимых уравнений не больше числа независимых переменных, т. е. при

$$r(n-1)\leqslant n(r-1)+2.$$

После приведения подобных членов приходим к неравенству

$$n\leqslant r+2, \tag{31.11}$$

которое выражает правило фаз Гиббса: равновесие возможно, если число фаз не более чем на две превышает число компонент.

Этот же результат легко получается другим путем. Пусть T, P и μ^{α} ($\alpha=1,\ 2,\ \ldots,\ r$) — одинаковые в условиях равновесия для всех фаз значения давления, температуры и химических потенциалов ком-

понент. Изменения этих переменных в равновесном процессе связаны уравнением (13.19), которое должно выполняться для каждой фазы в отдельности:

$$S_k dT - V_k dP + \sum_\alpha N_k^\alpha d\mu^\alpha = 0.$$

Тем самым на приращения T, P и μ^α накладывается n связей. Поэтому, не нарушая равновесия, можно независимо друг от друга изменять значения только $r + 2 - n$ величин. Равновесие имеет место, если $r + 2 - n \geqslant 0$.

При $n = r + 2$ равновесие осуществляется при единственном наборе значений всех переменных. Если $n < r + 2$, то $r + 2 - n$ независимых переменных могут принимать произвольные значения. Про такую систему говорят, что она обладает f степенями свободы, и $f = r + 2 - n$. Так, система из двух фаз и одной компоненты: вода и пар — имеет одну степень свободы. В качестве произвольного параметра выберем температуру. В широком интервале значений от тройной до критической точки она может быть выбрана какой угодно без нарушения равновесия. Другие характеристики изменяются вслед за температурой так, чтобы удовлетворялись критерии равновесия.

Система из трех фаз и одной компоненты не имеет свободных параметров. Равновесие трех фаз (воды, льда и пара) наступает только при определенных значениях всех термодинамических величин в тройной точке. Система из четырех фаз одного и того же химического состава вообще не может находиться в равновесии.

§ 32. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ВТОРОГО РОДА

32.1. Классификация фазовых переходов

Фазовые переходы, которые изучались до сих пор, относятся к фазовым переходам первого рода. Отличительные признаки этих процессов следующие: наличие скрытой теплоты перехода; скачкообразное изменение удельного объема вещества при переходе из одной фазы в другую; существование метастабильных состояний вблизи точек равновесия фаз.

Равновесию двух фаз отвечает точка на P — T-диаграмме. Совокупность таких точек образует кривую равновесия фаз, которая служит графическим решением уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Равновесный переход происходит при постоянной температуре и давлении, при этом двухфазная система поглощает или отдает теплоту. Поэтому теплоемкость в точке перехода равна бесконечности. К фазовым переходам первого рода относятся превращения вещества из одного агрегатного состояния в другое и некоторые переходы между кристаллическими модификациями твердых тел.

Опыт показывает, что существует еще один тип фазовых превращений, к которому относятся, например, переход магнетика из ферромагнитного состояния в парамагнитное, переход металлов из обычного состояния в сверхпроводящее, превращение жидкого гелия I

в сверхтекучий жидкий гелий II. Эти явления получили название фазовых переходов второго рода.

В переходах второго рода отсутствует выделение или поглощение теплоты ($q = 0$), не наблюдается малоустойчивых метастабильных состояний вблизи точек перехода, удельный объем фаз одинаков. Экспериментально установлено скачкообразное изменение теплоемкости вещества, коэффициента теплового расширения при постоянном давлении α_P и коэффициента изотермического сжатия β_T. (При фазовых переходах первого рода все три указанные характеристики обращаются в бесконечность.)

П. Эренфест предложил единую классификацию фазовых переходов по порядку производной от химического потенциала, испытывающей разрыв непрерывности в точке перехода. Условие равновесия двух фаз (28.20), состоящее в равенстве их химических потенциалов, должно выполняться при любых фазовых переходах, независимо от их природы. Действительно, ведь это одно из условий термодинамического равновесия двух произвольных систем. Соотношение $\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$ показывает, что химический потенциал — непрерывная функция в точках перехода, чего нельзя сказать о его производных.

Первые производные от химического потенциала по температуре и давлению были вычислены в § 29.2. Это удельная энтропия и удельный объем вещества, они имеют разрыв непрерывности, изменяясь скачком при переходе вещества из одной фазы в другую. Это характерно для фазовых превращений первого рода.

Нетрудно вычислить и вторые производные:

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial T^2} = -\left(\frac{\partial \tilde{S}}{\partial T}\right)_P = -\frac{\tilde{C}_P}{T}; \tag{32.1}$$

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial P^2} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial P}\right)_T = -\tilde{V}\beta_T; \tag{32.2}$$

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial P \partial T} = \left(\frac{\partial \tilde{V}}{\partial T}\right)_P = \tilde{V}\alpha_P. \tag{32.3}$$

Если функция в некоторой точке испытывает скачок, то ее производная в этой же точке обращается в бесконечность. В согласии с опытом при фазовых переходах первого рода по мере приближения к точке перехода $\tilde{C}_P$, β_T и α_P стремятся к бесконечности. При фазовых же переходах второго рода удельная энтропия и удельный объем изменяются непрерывно, однако имеется разрыв непрерывности в зависимости от давления и температуры таких характеристик, как $\tilde{C}_P$, β_T и α_P. Все они определяются через вторые производные от химического потенциала. В бесконечность должны обращаться величины, связанные уже с третьими производными.

32.2*. Уравнения Эренфеста

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса к переходам второго рода неприменимо. Для этих явлений меняется даже смысл кривой $P(T)$, определяемой условиями равновесия. Это не геометрическое место точек равновесия двух фаз на плоскости (P, T), а кривая фазовых превращений. Дело в том, что ферромагнетизм, сверхпроводимость и т. п. не являются локально выделенными состояниями вещества, а исчезают (появляются) сразу во всем объеме системы при достижении любой точки кривой $P(T)$.

По обе стороны кривой $P(T)$ одна из фаз устойчива, а другая является абсолютно неустойчивой и не существует. Это объясняется тем, что фазовые переходы второго рода связаны со скачкообразным изменением какого-либо фактора упорядоченности в расположении или движении частиц или каких-либо свойств симметрии в структуре вещества. Например, если в центрированной кубической решетке атомы, находящиеся в центрах ячеек, испытывают малые смещения, то прежняя симметрия решетки мгновенно теряется.

Переход второго рода всегда связан либо с перемещением весьма малого числа атомов, либо со смещениями многих атомов на очень малые расстояния. Поэтому на такое изменение структуры энергия практически не затрачивается. Это изменение структуры не ведет к изменению объема. Фазовые же переходы первого рода представляют собой макроскопическое выражение перестройки структуры вещества, связанной с определенным расходом энергии.

Непрерывное изменение химического потенциала в точке перехода может соответствовать либо возникновению весьма малого количества новой фазы, но по своим свойствам сильно отличающейся от старой, либо образованию новой фазы во всем объеме системы, но мало отличающейся от старой. Первая ситуация реализуется в фазовых переходах первого рода, вторая — в переходах второго рода.

В первом случае новая фаза, как уже говорилось выше, возникает в малых зародышах. Благодаря сильному различию плотности и других свойств фаз создается поверхность раздела. В зависимости от размеров зародыши могут быть устойчивы и неустойчивы. Это иногда приводит к «затяжке» перехода, к метастабильным состояниям. Во втором случае граница раздела не образуется вовсе. «Затяжка» перехода и полуустойчивые состояния невозможны.

С математической точки зрения уравнение Клапейрона — Клаузиуса не пригодно для описания фазовых переходов второго рода потому, что его правая часть обращается в неопределенность типа $\frac{0}{0}$. Раскроем эту неопределенность. Запишем соотношение (29.1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T}.$$

Пусть переход происходит при $T = T_0$ и $P = P_0$. Тогда по общим правилам раскрытия неопределенностей значение производной $\frac{dP}{dT}$ в точке (P_0, T_0) равно либо

$$\lim_{\substack{T\to T_0\\P=P_0}} \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial P}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T} = \lim_{\substack{T\to T_0\\P=P_0}} \frac{\frac{\partial^2\mu_2}{\partial T^2} - \frac{\partial^2\mu_1}{\partial T^2}}{\frac{\partial^2\mu_1}{\partial T\partial P} - \frac{\partial^2\mu_2}{\partial T\partial P}},$$

либо

$$\lim_{\substack{T=T_0\\P\to P_0}} \frac{\left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial P}\right)_T} = \lim_{\substack{T=T_0\\P\to P_0}} \frac{\frac{\partial^2\mu_2}{\partial P\partial T} - \frac{\partial^2\mu_1}{\partial P\partial T}}{\frac{\partial^2\mu_1}{\partial P^2} - \frac{\partial^2\mu_2}{\partial P^2}}.$$

Вторые производные от химического потенциала определены формулами (32.1) — (32.3). Таким образом, в точке перехода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T\tilde{V}} \frac{\tilde{C}_{P_2} - \tilde{C}_{P_1}}{\tilde{\alpha}_{P_2} - \tilde{\alpha}_{P_1}} = \frac{1}{T\tilde{V}} \frac{\Delta(\tilde{C}_P)}{\Delta(\alpha_P)} \tag{32.4}$$

и

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta(\alpha_P)}{\Delta(\beta_T)}. \tag{32.5}$$

Допуская, что эти два уравнения совместны, получим связь между скачкообразными изменениями величин $\tilde{C}_p$, α_p и β_T:

$$\frac{\Delta(\tilde{C}_P)}{\Delta(\alpha_P)} = T\tilde{V} \frac{\Delta(\alpha_P)}{\Delta(\beta_T)}. \tag{32.6}$$

Выражения (32.4), (32.5) и (32.6) называются уравнениями Эренфеста. При изучении фазовых переходов второго рода данные соотношения играют ту же роль, что уравнение Клапейрона — Клаузиуса для переходов первого рода.

Более детальная термодинамическая теория фазовых превращений второго рода была создана Л. Д. Ландау. В ней предполагается, что изменение состояния вещества при переходе имеет непрерывный характер, если его описывать дополнительным параметром — некоторым фактором упорядоченности расположения атомов. Если разложить химический потенциал в ряд по степеням этого параметра вблизи точки перехода, то можно получить ряд общих выводов о поведении тел при данном типе фазовых превращений вещества.

Задачи к главе VIII

8.1. Доказать, что при фазовых превращениях первого рода удельная свободная энергия и удельная энтальпия испытывают разрыв непрерывности.

8.2. Три фазы одного и того же вещества в тройной точке находятся в равнове-

сии друг с другом. Их удельные объемы равны соответственно $\tilde{V}_1$, $\tilde{V}_2$ и $\tilde{V}_3$. Пусть $P_{12} = P_{12}(T)$, $P_{23} = P_{23}(T)$, $P_{31} = P_{31}(T)$ — уравнения кривых равновесия между фазами. С помощью уравнения Клапейрона — Клаузиуса показать, что в тройной точке имеет место соотношение

$$(\tilde{V}_1 - \tilde{V}_2)\frac{dP_{12}}{dT} + (\tilde{V}_2 - \tilde{V}_3)\frac{dP_{23}}{dT} + (\tilde{V}_3 - \tilde{V}_1)\frac{dP_{31}}{dT} = 0.$$

8.3. Используя уравнение Клапейрона — Клаузиуса, объяснить, почему касательная к линии равновесия твердого тела и пара вблизи тройной точки имеет больший наклон к температурной оси, чем касательная к линии равновесия жидкости и пара.

8.4. Вывести условие равновесия относительно реакций в изолированной системе.

Р е ш е н и е.

Объем и энергия изолированной системы постоянны. Общее условие равновесия в данном случае имеет вид: $\delta S = 0$. Обозначим через δN_k виртуальные изменения числа частиц в результате реакции. Из условия равновесия следует:

$$\sum_k \left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{U,\ V} \delta N_k = 0.$$

Используя основное термодинамическое равенство (13 2), имеем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k}\right)_{U,\ V} = -\frac{\mu_k}{T}. \qquad (1)$$

Значения δN_k пропорциональны стехиометрическим коэффициентам ν_k. Поэтому из (1) получаем:

$$\sum_k \mu_k \nu_k = 0,$$

что совпадает с (31.2).

8.5. Доказать, что отрезки ab и bc на рисунке 41 пропорциональны массе вещества в одной из фаз.

8.6. На примере газа Ван-дер-Ваальса убедиться в обращении в бесконечность в критической точке изотермической сжимаемости β_T и коэффициента теплового расширения α_P.

8.7. Показать, что газ Ван-дер-Ваальса в критической точке удовлетворяет критерию устойчивости равновесия: $\left(\frac{\Delta P}{\Delta V}\right)_T < 0$.

8.8. При повышении давления лед плавится при более низкой температуре. Оценить сдвиг температуры плавления, если вблизи 0 °С теплота перехода $3{,}4 \times 10^5 \frac{\text{Дж}}{\text{кг}}$, плотность льда $0{,}92 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

8.9. Показать, что химический потенциал фотонного газа равен нулю.

Р е ш е н и е.

Рассмотрим систему, состоящую из твердого тела и полости в нем, заполненной электромагнитным излучением. Если объем тела и его температура постоянны, то условием равновесия в системе будет минимум свободной энергии. Оно записывается в виде. $\delta F = 0$. Свободная энергия всей системы равна сумме свободных энергий вещества твердого тела и излучения: $F = F_т + F_и$.

Пусть отклонение от равновесия состоит в изменении числа фотонов в полости (при постоянном объеме полости V и постоянной температуре излучения):

$$\delta F = \delta(F_т + F_и) = \left(\frac{\partial F_и}{\partial N}\right)_{V,\ T} \delta N = 0.$$

Отсюда $\left(\frac{\partial F_и}{\partial N}\right)_{V,\ T} = 0$. Но согласно (13.6) $\left(\frac{\partial F_и}{\partial N}\right)_{V,\ T} = \mu_и$.

Глава IX
НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

Большое разнообразие и сложность необратимых процессов создают значительные трудности в их изучении. Полной теории этих явлений пока не существует. Однако усилиями ученых разных стран, в том числе и советских, выработан целый ряд плодотворных методов для исследования неравновесных состояний, с помощью этих методов были получены важные результаты, имеющие большое теоретическое и практическое значение.

Как и для равновесных систем, здесь возможны два различных подхода: макроскопический и микроскопический. В первом из них задача состоит в установлении связей между макроскопическими параметрами на основе данных опыта, без привлечения в явном виде молекулярно-кинетических представлений.

В отличие от равновесной термодинамики характеристики неравновесных систем изменяются со временем, а интенсивные параметры (плотность, температура, давление и т. д.) имеют, как правило, разные значения в различных точках системы, т. е. зависят от координат. Основную роль в теории необратимых явлений играют потоки различных физических величин: энергии, массы или числа частиц, теплоты, импульса, энтропии, электрического заряда и т. д., которые отсутствуют в равновесных состояниях. Причины возникновения потоков получили формальное название сил. Это могут быть градиенты интенсивных параметров или связанные с ними величины. Обычно предполагается линейная связь между потоками и силами. Коэффициенты пропорциональности, входящие в эти соотношения, называются кинетическими коэффициентами. В общем случае они являются функциями от термодинамических параметров состояния системы.

Второй способ изучения неравновесных процессов представляет собой дальнейшее развитие и обобщение идей статистической физики. Часто оказывается полезным следующий метод. Вводится функция распределения вероятностей для различных состояний частиц. Она обычно не совпадает с изучавшимися ранее распределениями по состояниям для равновесных систем. Как правило, распределение зависит от координат, а для нестационарных случаев — еще и от времени. (Равновесные же распределения постоянны во времени, зависимость от координат в них имеет место только при наличии внешних полей.)

Статистическая теория необратимых явлений называется физической кинетикой. Первоочередная проблема кинетики заключается в

нахождении уравнения, определяющего функцию статистического распределения и ее изменение со временем. Как и в случае равновесия, знание закона распределения частиц по состояниям позволяет вычислить термодинамические характеристики системы, установить связь между ними, указать закономерности изменения всех величин. К сожалению, реализация этой программы не всегда удается. Трудность состоит в том, что невозможно ввести какие-либо простые функции распределения частиц по состояниям, которые были бы пригодны всегда и везде, как это было для равновесных состояний. В настоящее время разработано много частных подходов, которые были успешно применены для решения отдельных задач. Были выдвинуты и общие методы, которые в принципе пригодны для изучения любой проблемы, однако их использование на практике встречает еще не преодоленные математические затруднения.

§ 33. КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

33.1. Общий вид кинетического уравнения

Рассмотрим одноатомный газ в неравновесном состоянии и допустим, что существует определенное распределение молекул по координатам и скоростям. Пусть закон распределения описывается функцией f, зависящей от положения и скорости частицы, а также от времени. Знание этой функции позволяет вычислить число атомов идеального газа, имеющих в момент t координаты x, y и z и проекции скорости v_x, v_y и v_z. Данное распределение имеет вид

$$dn\,(\vec{r},\ \vec{v},\ t) = f\,(\vec{r},\ \vec{v},\ t)\,d\tau d\vec{v}, \tag{33.1}$$

где

$$d\tau = dxdydz;\quad d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z.$$

Следует найти уравнение, определяющее изменение функции f со временем.

Используем геометрическое истолкование формулы (33.1). Перейдем в шестимерное фазовое пространство, где по осям декартовых координат откладываются переменные x, y, z, v_x, v_y, v_z. Для упрощения выкладок введем обозначения для координат точки в указанном фазовом пространстве:

$$q_1 = x;\ q_2 = y;\ q_3 = z;\ q_4 = v_x;\ q_5 = v_y;\ q_6 = v_z. \tag{33.2}$$

Каждой молекуле в пространстве q_i соответствует условная изображающая точка; а функция $f\,(\vec{r},\ \vec{v},\ t)$ или $f\,(q_i)$ есть плотность «газа» изображающих точек. Соотношение (33.1) означает, что в элементарном объеме фазового пространства

$$dg = d\tau d\vec{v} = \prod_{i=1}^{6} dq_i$$

будет находиться dn точек:

$$dn\,(q_i,\ t) = f\,(q_i,\ t)\,dg.$$

Рассмотрим произвольный малый объем в фазовом пространстве. Число фазовых точек в нем со временем будет изменяться вследствие движения молекул, их столкновений и действия внешних сил на газ. Все эти процессы изменяют положения и скорости частиц, а следовательно, и фазовые координаты q_i изображающих точек. Фазовая точка, соответствующая данной молекуле, будет перемещаться в фазовом пространстве. Изображающие точки будут входить в пределы выделенного объема и выходить из него, возникать в нем и исчезать.

Внезапное появление или исчезновение изображающей точки в каком-нибудь месте фазового пространства происходит в результате столкновения частиц. Будем считать, что соударение происходит мгновенно. При этом координаты x, y и z сталкивающихся молекул остаются неизменными, поскольку смещения молекул отсутствуют, а скорости скачком принимают новые значения. В соответствии с этим в фазовом пространстве происходит скачкообразный переход двух изображающих точек из одних элементарных объемов в другие (рис. 43). Очевидно, что вся описанная картина столкновения опирается на представление молекул в виде твердых шариков пренебрежимо малых размеров.

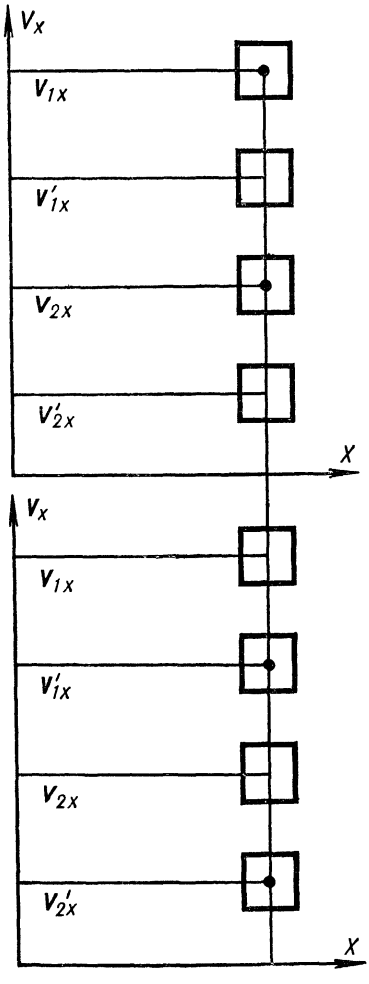

Рис. 43

Для вывода уравнения для функции f применим метод математической аналогии. Для этого вспомним некоторые трехмерные соотношения для явлений, происходящих в реальном физическом пространстве. Если плотность газа равна $\rho\,(\vec{r},\ t)$, то число частиц, находящихся в данный момент в пределах объема V, равно N, где

$$N = \int_V \rho d\tau. \qquad (33.3)$$

Движение частиц можно описать плотностью потока $\vec{j}\,(\vec{r},\ t)$. Эта величина определяет число частиц, проходящих в единицу времени через единицу площади плоской поверхности, перпендикулярной вектору $\vec{j}$. Направление вектора $\vec{j}$ совпадает с направлением движения частиц. Имеет место соотношение

$$\vec{j} = \rho\vec{v}, \qquad (33.4)$$

где $\vec{v}$ — скорость молекул в данной точке. Число частиц, ежесекундно покида-

ющих выделенный объем, равно (по определению потока и правилу выбора внешней нормали)

$$\oint_S j_n dS,$$

где S — поверхность, ограничивающая объем. Если молекулы выходят за пределы объема, то изменяется число частиц N. Очевидно,

$$\frac{dN}{dt} = -\oint_S j_n dS. \tag{33.5}$$

Но если в пределах объема имеются источники частиц, то формула (33.5) не определяет всего изменения числа молекул. Будем описывать исчезновение и появление частиц с помощью величины σ — плотности источников, которая определяет число частиц, испускаемых (или поглощаемых) источниками за единицу времени в единице объема.

Число частиц, появившихся в объеме в результате действия источников за 1 с, равно

$$\int_V \sigma d\tau.$$

Поэтому действительное значение производной $\frac{dN}{dt}$ оказывается равным

$$\frac{dN}{dt} = -\oint_S j_n dS + \int_V \sigma d\tau. \tag{33.6}$$

Преобразуем уравнение баланса для числа частиц (33.6), используя теорему Гаусса и соотношения (33.3) и (33.4). Получаем:

$$\frac{d}{dt}\int_V \rho d\tau = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau = -\int_V \operatorname{div}(\rho \vec{v})\, d\tau + \int_V \sigma d\tau.$$

Ввиду произвольности выбранного объема должно выполняться равенство

$$\frac{d\rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \sigma. \tag{33.7}$$

Найденное дифференциальное соотношение описывает изменение плотности вследствие движения частиц и действия источников.

По аналогии с формулой (33.7) нетрудно написать уравнение, которое описывало бы изменение плотности изображающих точек в шестимерном фазовом пространстве:

$$\frac{df}{\partial t} + \sum_{i=1}^{6} \frac{\partial}{\partial q_i}(f\dot{q}_i) = \Sigma. \tag{33.8}$$

Производные $\dot{q}_i$ есть компоненты скорости перемещения фазовой точки в фазовом пространстве. Произведения $f\dot{q}_i$ дают проекции вектора плотности потока изображающих точек. Операция вида

$$\sum_{i=1}^{6} \frac{\partial}{\partial q_i}(f\dot{q}_i)$$

представляет собой шестимерную дивергенцию вектора с проекциями $f\dot{q}_i$. Через Σ обозначена плотность источников фазовых точек.

Перейдем в уравнении (33.8) к трехмерным обозначениям:

$$\frac{df}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} f(\dot{x}) + \frac{\partial}{\partial y}(f\dot{y}) + \frac{\partial}{\partial z}(f\dot{z}) + \frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x) + \\ + \frac{\partial}{\partial v_y}(f\dot{v}_y) + \frac{\partial}{\partial v_z}(f\dot{v}_z) = \Sigma.$$

Любая производная $\frac{\partial}{\partial q_l}$ берется при условии постоянства всех других координат $q_{k \neq i}$. Это означает, что при вычислении $\frac{\partial}{\partial q_1}(f\dot{q}_1) = \frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x})$ величина $q_4 = \dot{x}$ должна считаться постоянной. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial x}(f\dot{x}) = \dot{x}\frac{\partial f}{\partial x}; \quad \frac{\partial}{\partial y}(f\dot{y}) = \dot{y}\frac{\partial t}{\partial y}; \quad \frac{\partial}{\partial z}(f\dot{z}) = \dot{z}\frac{\partial f}{\partial z}.$$

Кроме того, ускорение $\dot{\vec{v}}$ представляет собой функцию только от координат x, y, z и времени t и не зависит от проекций скорости v_x, v_y и v_z. Поэтому

$$\frac{\partial}{\partial v_x}(f\dot{v}_x) = \dot{v}_x\frac{\partial f}{\partial \dot{v}_x}; \quad \frac{\partial}{\partial v_y}(f\dot{v}_y) = \dot{v}_y\frac{\partial f}{\partial v_y}; \quad \frac{\partial}{\partial v_z}(f\dot{v}_z) = \dot{v}_z\frac{dt}{dv_z}.$$

Подставим в (33.8) найденные выражения для производных. Получаем:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_x\frac{\partial f}{\partial x} + v_y\frac{\partial f}{\partial y} + v_z\frac{\partial f}{\partial z} + \dot{v}_x\frac{\partial f}{\partial v_x} + \dot{v}_y\frac{\partial f}{\partial v_y} + \dot{v}_z\frac{\partial f}{\partial v_z} = \Sigma,$$

или в сокращенной записи

$$\frac{\partial f}{dt} + \vec{v}\,\mathrm{grad}\,f + \dot{\vec{v}}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \Sigma. \qquad (33.9)$$

Выясним физический смысл отдельных членов в уравнении (33.9). Величина Σ определяет число фазовых точек, возникающих или исчезающих в каком-либо месте фазового пространства. Это происходит вследствие скачкообразных изменений положения изображающих точек при столкновении молекул. Следовательно, Σ в уравнении (33.9) описывает изменения в распределении частиц по скоростям, возникающие в результате соударений молекул.

Между столкновениями частицы идеального газа движутся по инерции. Ускорения возникают только за счет действия внешних сил. Отсюда следует, что третье слагаемое в левой части уравнения (33.9) учитывает воздействие на газовую систему внешних силовых полей.

Второе слагаемое в левой части этого уравнения отлично от нуля только тогда, когда плотность газа неодинакова в различных точках пространства.

33.2. Интеграл столкновений

Для вычисления величины Σ необходимо выделить какой-нибудь элементарный объем фазового пространства и подсчитать, какое число фазовых точек появляется в пределах этого объема в результате столкновений за единицу времени.

С этой целью рассмотрим соударения, при которых две частицы со скоростями, значения которых лежат в интервалах $(\vec{v}_1,\ \vec{v}_1 + d\vec{v}_1)$ и $(\vec{v}_2,\ \vec{v}_2 + d\vec{v}_2)$, приобретают скорости, значения которых заключены соответственно в интервалах $(\vec{v}_1',\ \vec{v}_1' + d\vec{v}_1')$ и $(\vec{v}_2',\ \vec{v}_2' + d\vec{v}_2')$. Полное число таких столкновений, происходящих в объеме $d\tau$ физического пространства за время dt, обозначим через dv. Выясним, от чего и как зависит dv. При анализе предположим, что газ достаточно разрежен, так что за время dt каждая частица испытывает не более одного столкновения. В этих условиях можно на время отвлечься от существования всех других молекул и рассматривать только два пересекающихся потока частиц: $(\vec{v}_1)$-молекул и $(\vec{v}_2)$-молекул. Перейдем в систему координат, движущуюся со скоростью $\vec{v}_1$. В этой системе $(\vec{v}_1)$-молекулы неподвижны. Мимо них движется поток частиц, имеющих скорость $\vec{u} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1$. Число молекул-мишеней согласно (33.1) равно

$$f(\vec{v}_1,\ \vec{r},\ t)\, d\vec{v}_1 d\tau.$$

Рассмотрим теперь рассеяние на одной из них. Обратимся к рисунку 44. Допустим, что если направление движения (до столкновения) набегающей частицы пересекает заштрихованную площадку, то произойдет такое изменение состояния движения обеих частиц, что в результате они приобретут требуемые скорости $\vec{v}_1'$ и $\vec{v}_2'$ (в лабораторной системе отсчета). Размеры этой площадки зависят от конкретного закона взаимодействия молекул и значений начальных и конечных скоростей. При прочих равных условиях допустимо полагать, что площадка ds будет тем больше, чем больше ширина интервалов $d\vec{v}_1'$ и $d\vec{v}_2'$.

Поэтому далее примем, что

$$ds = A\,(\vec{v}_1,\ \vec{v}_2 \mid \vec{v}_1', \vec{v}_2')\, d\vec{v}_1' d\vec{v}_2',$$

не уточняя коэффициент пропорциональности.

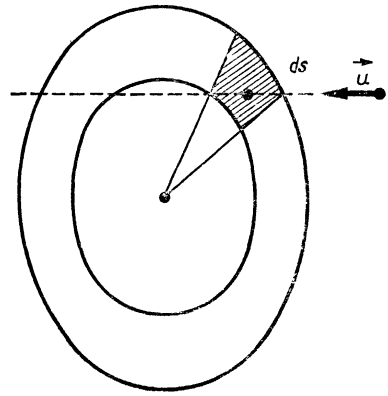

Рис. 44

Через площадку ds за время dt пройдут все частицы, содержащиеся в объеме цилиндра $udtds$ ($u = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$). Согласно (33.1) число таких молекул равно

$$f(\vec{v}_2, \vec{r}, t)\, d\vec{v}_2 u dt ds.$$

Если умножить это выражение на число мишеней $f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)\, d\vec{v}_1 d\tau$, то получим искомое значение числа столкновений dv.

Исходя из указанных соображений, запишем:

$$dv = p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')\, f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)\, f(\vec{v}_2, \vec{r}, t)\, d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2'\, d\tau dt, \quad (33.10)$$

где

$$p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = A(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')\, |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|.$$

Величина $p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')$ зависит от вида взаимодействия частиц. Этот параметр определяет вероятность соударения двух частиц с переходом из состояния движения со скоростями $\vec{v}_1$ и $\vec{v}_2$ в состояние движения со скоростями $\vec{v}_1'$ и $\vec{v}_2'$.

Число столкновений исследуемого типа за единицу времени равно произведению указанной вероятности на число всевозможных пар, составленных из одной $(\vec{v}_1)$-молекулы и одной $(\vec{v}_2)$-молекулы. Таких пар в объеме $d\tau$ содержится

$$f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)\, f(\vec{v}_2, \vec{r}, t)\, d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\tau d\tau.$$

Поэтому число столкновений за время dt оказывается равным

$$dv = dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')\, f(\vec{v}_1, \vec{r}, t)\, f(\vec{v}_2, \vec{r}, t)\, d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\tau d\tau.$$

Из сравнения с (33.11) имеем:

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2') = p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2')\, \frac{d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'}{d\tau}. \quad (33.11)$$

Для сокращения записей введем обозначения:

$$f_1 = f(\vec{v}_1, \vec{r}, t); \quad f_{1'} = f(\vec{v}_1', \vec{r}, t); \quad p_{12}^{1'2'} = p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 | \vec{v}_1', \vec{v}_2');$$

$$f_2 = f(\vec{v}_2, \vec{r}, t); \quad f_{2'} = f(\vec{v}_2', \vec{r}, t); \quad dg_1 = d\vec{v}_1 d\tau.$$

Теперь соотношение (33.10) примет вид

$$dv = p_{12}^{1'2'} f_1 f_2 d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1'\, d\vec{v}_2'\, dg_1 dt.$$

При каждом соударении в фазовом объеме dg_1 исчезает одна молекула. Она скачком переходит в элемент фазового объема $dg_1' = d\vec{v}_1' d\tau$. Уменьшение числа частиц за время dt определяется интегрированием по всем возможным значениям $\vec{v}_2$, $\vec{v}_1'$, $d\vec{v}_2'$. Если ввести обозначение dv^- для этого числа частиц, то

$$d\nu^- = (\int p_{12}^{1'2'} f_1 f_2 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' \; d\vec{v}_2') \, dg_1 dt. \qquad (33.12)$$

Наряду с процессами переходов типа $(\vec{v}_1, \vec{v}_2) \to (\vec{v}_1', \vec{v}_2')$, разумеется, происходят и обратные им процессы переходов типа $(\vec{v}_1', \vec{v}_2') \to (\vec{v}_1, \vec{v}_2)$, которые приводят к увеличению числа молекул со скоростью $\vec{v}_1$ в элементе фазового пространства dg_1. Приращение числа частиц мы обозначим через $d\nu^+$. Оно выражается формулой

$$d\nu^+ = \left(\int p_{1'2'}^{12} f_{1'} f_{2'} d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' \, d\vec{v}_2'\right) dg_1 \, dt,$$

составленной по аналогии с (33.12).

Увеличение числа $(\vec{v}_1)$-молекул за время dt в объеме $d\tau$ равно разности $d\nu^+$ и $d\nu^-$. Если эту величину $(d\nu^+ - d\nu^-)$ отнести к произведению фазового объема dg_1 на время dt, то получится искомая плотность источников Σ. Таким образом,

$$\Sigma = \int (p_{1'2'}^{12} f_{1'} f_{2'} - p_{12}^{1'2'} f_1 f_2) \, d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' \; d\vec{v}_2'. \qquad (33.13)$$

Это выражение называют интегралом столкновений. Следует заметить, что при выводе соотношения (33.13) учитывались только парные соударения, когда одновременно взаимодействуют не более чем две частицы. Это приближение законно для разреженного газа.

33.3. Использование принципа детального равновесия

В квантовой механике доказывается положение, которое называется принципом детального равновесия (см. задачу 9.1). В одной из своих наиболее простых формулировок этот принцип гласит: вероятность любых прямых переходов системы из состояния a в состояние b должна быть равна вероятности обратных переходов — из состояния b в состояние a. Данное утверждение следует из принципиальной обратимости микроскопических явлений.

На основании принципа детального равновесия должно выполняться равенство

$$dW(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \,|\, \vec{v}_1', \vec{v}_2') = dW(\vec{v}_1', \vec{v}_2' \,|\, \vec{v}_1, \vec{v}_2)$$

или

$$p_{12}^{1'2'} \frac{d\vec{v}_1' \, d\vec{v}_2'}{d\tau} = p_{1'2'}^{12} \frac{d\vec{v}_1 d\vec{v}_2}{d\tau}$$

[см. (33.11)]. Как следует из теоремы Лиувилля (см. § 6.1), $d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 = d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'$. Поэтому $p_{1'2'}^{12} = p_{12}^{1'2'}$, или в подробной записи:

$$p(\vec{v}_1, \vec{v}_2 \,|\, \vec{v}_1', \vec{v}_2') = p(\vec{v}_1', \vec{v}_2' \,|\, \vec{v}_1, \vec{v}_2) \qquad (33.14)$$

(в свое время справедливость этого равенства была доказана Больц-

маном на основании классической механики для упругих столкновений молекул, представляемых в виде маленьких твердых и гладких шариков). Учитывая соотношение (33.14), получаем для плотности источников:

$$\Sigma = \int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2)\, d\vec{v}_2 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2'.$$

Подставим выражение для Σ в формулу (33.10). Для согласования обозначений положим $\vec{v}_1 = \vec{v}$.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\,\mathrm{grad} f + \dot{\vec{v}}\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = [\int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2)\, d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' \; d\vec{v}_2']_{\vec{v}_1 = \vec{v}}. \quad (33.15)$$

В результате мы пришли к интегродифференциальному уравнению относительно неизвестной функции $f(\vec{v}, \vec{r}, t)$. Его называют кинетическим уравнением Больцмана. Хотя вывод сделан для идеального газа, опыт показывает, что уравнение пригодно и для не слишком плотных реальных газов.

33.4. Следствия из уравнения Больцмана. Равновесное распределение молекул по скоростям

Рассмотрим несколько важных следствий, вытекающих из уравнения (33.15). Для простоты предположим, что распределение молекул пространственно однородно и что внешние силы отсутствуют. Следовательно, функция распределения f зависит только от скоростей частиц и времени, а ускорения равны нулю:

$$f(\vec{v}, \vec{r}, t) = f(\vec{v}, t); \quad \dot{\vec{v}} = \frac{1}{m}\vec{F} = 0.$$

В этом случае уравнение Больцмана принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} = [\int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2''} - f_1 f_2)\, d\vec{v}_2\, d\vec{v}_1 d\vec{v}_2']_{\vec{v}_1 = \vec{v}}. \quad (33.16)$$

Если выполняется условие

$$f_1 f_2 = f_{1'} f_{2'}, \quad (33.17)$$

то интеграл в правой части уравнения (33.16) равен нулю. Мы получаем стационарную функцию распределения молекул по скоростям, для которой $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. Очевидно, в этом случае состояние газа является равновесным.

Равенство (33.17) позволяет найти явный вид равновесного распределения по скоростям:

$$f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) = f(\vec{v}_1') f(\vec{v}_2'). \quad (33.18)$$

Значения скоростей $\vec{v}_1$, $\vec{v}_2$, $\vec{v}_1'$ и $\vec{v}_2'$ нельзя брать произвольно, так как при столкновениях должны выполняться законы сохранения энергии

и импульса. Из этих законов следуют формулы связи между указанными четырьмя скоростями:

$$v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2;\ \vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}_1' + \vec{v}_2'. \qquad (33.19)$$

При записи учтено равенство масс всех молекул. Соотношения (33.19) накладывают ограничения на значения коэффициента $p_{1\,2}^{1'2'}$ в уравнении Больцмана.

Легко проверить, что решением системы уравнений (33.18) и (33.19) является функция

$$f(\vec{v}) = \text{const}\, e^{-\beta v^2 - \vec{\gamma}\vec{v}},$$

где β и $\vec{\gamma}$ — произвольная постоянная и произвольный постоянный вектор. В условиях равновесия нет выделенных направлений в пространстве. При полной изотропии следует положить $\vec{\gamma} = 0$, и мы приходим к распределению Максвелла.

33.5*. *H*-теорема Больцмана

Кинетическое уравнение Больцмана (33.16) приводит к выводу, что для изолированной газовой системы существует макроскопическая характеристика, монотонно возрастающая по мере приближения к равновесию. Для доказательства вычислим производную по времени от функции

$$H = -\int f(\vec{v}_1, t) \ln f(\vec{v}_1, t)\, d\vec{v}_1. \qquad (33.20)$$

(Индекс «1» у скорости необходим для согласования обозначений с уравнением (33.16).)

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{d}{dt}\int f_1 \ln f_1 d\vec{v}_1 = -\int \frac{\partial}{\partial t}(f_1 \ln f_1)\, d\vec{v}_1 = -\int (1 + \ln f_1)\frac{\partial f_1}{\partial t}\, d\vec{v}_1.$$

Заметим, что

$$\int \frac{\partial f_1}{\partial t}\, d\vec{v}_1 = \frac{d}{dt}\int f_1 d\vec{v}_1 = 0,$$

так как интеграл от функции распределения по всем возможным значениям скорости частицы равен постоянной — полному числу частиц в системе. Поэтому

$$\frac{dH}{dt} = -\int \ln f_1 \frac{\partial f_1}{\partial t}\, d\vec{v}_1.$$

Используя выражение (33.16), получаем:

$$\frac{dH}{dt} = -\int p_{1\,2}^{1'2'}(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \ln f_1 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'. \qquad (33.21)$$

Произведем в интеграле (33.21) замену переменных. Вместо $\vec{v}_1$ будем писать $\vec{v}_2$. Вместо $\vec{v}_2$ везде поставим $\vec{v}_1$, заменим $\vec{v}_1'$ на $\vec{v}_2'$ и $\vec{v}_2'$ на $\vec{v}_1'$.

Нетрудно видеть, что при таком преобразовании скобка $(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2)$ не изменяется, так как

$$f_1 f_2 = f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2); \quad f_{1'} f_{2'} = f(\vec{v}_{1'}) f(\vec{v}_{2'}).$$

Все частицы равноправны и одинаковы по свойствам, поэтому плотность вероятности $p_{12}^{1'2'}$ тоже должна сохранить свое значение.

Единственное изменение в интеграле (33.21), которое произойдет при указанной выше замене переменных, состоит в том, что вместо $\ln f_1$ следует теперь писать $\ln f_2$, так как $\ln f(\vec{v}_1)$ перейдет в $\ln f(\vec{v}_2)$. В результате получаем соотношение

$$\frac{dH}{dt} = -\int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \ln f_2 d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'.$$

Запишем еще два подобных выражения, которые получаются из (33.21) заменой переменных. Совершим подстановку

$$\vec{v}_1 \to \vec{v}_1'; \quad \vec{v}_2 \to \vec{v}_2'; \quad \vec{v}_1' \to \vec{v}_1; \quad \vec{v}_2' \to \vec{v}_2.$$

В силу принципа детального равновесия множитель $p_{12}^{1'2'}$ не изменит своего значения, перед выражением $(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2)$ ставится знак «—», вместо $\ln f_1$ следует записать $\ln f_{1'}$. В результате преобразования имеем:

$$\frac{dH}{dt} = \int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \ln f_{1'} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'.$$

Сделаем также подстановку

$$\vec{v}_1 \to \vec{v}_2'; \quad \vec{v}_2 \to \vec{v}_1'; \quad \vec{v}_1' \to \vec{v}_2; \quad \vec{v}_2' \to \vec{v}_1.$$

Это преобразование является комбинацией двух первых. Учитывая их свойства, приходим к выражению

$$\frac{dH}{dt} = \int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \ln f_{2'} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'.$$

Теперь сложим все найденные выражения для производной $\frac{dH}{dt}$. Получаем:

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \ln \frac{f_{1'} f_{2'}}{f_1 f_2} d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\vec{v}_1' d\vec{v}_2'. \quad (33.22)$$

Как и всякая плотность вероятности, коэффициент $p_{12}^{1'2'}$ есть положительно определенная величина. Всегда положительным является также произведение $(f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \ln \frac{f_{1'} f_{2'}}{f_1 f_2}$, так как оба сомножителя (скобка и логарифм) одновременно принимают как положительные, так и отрицательные значения. Отсюда следует, что подынтегральная функция в (33.22) при любых значениях переменных интегрирования больше или равна нулю. В результате получаем:

$$\frac{dH}{dt} \geqslant 0. \qquad (33.23)$$

Итак, мы показали, что с течением времени параметр газовой системы H, определенный соотношением (33.20), не убывает. Как правило, он непрерывно возрастает, достигая максимума, когда интеграл в правой части (33.22) обращается в нуль. Это происходит при $f_1 f_2 = f_1 f_2$, т. е. в положении равновесия.

Естественно отождествлять величину H с энтропией системы. Можно показать, что формула (33.20) согласуется со статистическим определением энтропии (6.10) (см. задачу 9.6). Доказательство справедливости неравенства (33.23) было дано впервые Больцманом в 1872 г. Этот результат сыграл весьма существенную роль в развитии статистической физики. На его основе было выработано представление об энтропии как мере вероятности макроскопического состояния системы.

H-теорема Больцмана не является следствием законов механики системы частиц. При ее выводе существенным образом используются статистические понятия, например среднее число столкновений и др. H-теорема поэтому имеет вероятностный характер. Она представляет собой количественную формулировку закона возрастания энтропии для некоторых процессов, происходящих в идеальном газе.

33.6. Приближение времени релаксации

Кинетическое уравнение (33.15) находит широкое применение в практических задачах. Оно используется, в частности, при исследовании процессов диффузии, теплопроводности и т. д. Обычно уравнение Больцмана не решается точно, и поэтому приходится прибегать к различным приближениям. Многие трудности при решении связаны с интегралом, стоящим в правой части уравнения (33.15).

При малых отклонениях от равновесия

$$\left|\frac{\partial f}{\partial t}\right| \sim \frac{|f - f_0|}{\tau},$$

где f_0 — функция распределения для равновесного состояния, τ — время релаксации. Это позволяет вместо интеграла в правой части кинетического уравнения Больцмана записать приближенное выражение $-\frac{f - f_0}{\tau}$. Уравнение в целом принимает вид

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}\,\operatorname{grad} f + \dot{\vec{v}}\,\frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = -\frac{f - f_0}{\tau},$$

где τ — характерный параметр, не зависящий от времени.

Рассмотрим частный случай: пусть внешние силы отсутствуют и достигнуто однородное распределение частиц в пространстве. Система все еще неравновесна, так как не установилось равновесное распределение частиц по скоростям. Предоставленная самой себе

газовая система стремится к равновесию. Микроскопически переход к равновесию реализуется через многочисленные столкновения молекул друг с другом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}. \tag{33.24}$$

Учитывая, что $\frac{df_0}{dt} = 0$, перепишем уравнение (33.24) в виде

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}.$$

Его решением является функция

$$f - f_0 = g(\vec{v})\, e^{-\frac{t}{\tau}}. \tag{33.25}$$

Неизвестная функция $g(\vec{v})$ находится из начальных условий. Формула (33.25) подтверждает истолкование величины τ как времени релаксации.

Численные оценки и эксперимент показывают, что скорости молекул выравниваются быстро, после нескольких соударений. Поэтому по порядку величины τ в несколько раз больше времени свободного пробега. Часто можно пренебречь зависимостью параметра τ от скорости и для грубой оценки приравнять τ среднему времени свободного пробега.

§ 34. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

34.1. Уравнение баланса для переносимой физической величины

Как уже неоднократно указывалось, равновесная система характеризуется полной однородностью во всех возможных отношениях. Напротив, неравновесным термодинамическим системам свойственно наличие разностей температур, давлений, концентраций вещества между различными точками системы. Подобные неоднородности вызывают передачу какой-либо характеристики: теплоты, импульса, числа частиц и т. д. от одной части системы к другой. Интенсивность процессов переноса принято определять вектором плотности потока. Мы будем обозначать его через $\vec{j}_Z$, если речь идет о потоке аддитивной физической величины Z. Направление вектора в каждой точке совпадает с направлением переноса величины Z. Длина вектора численно равна количеству Z, переносимому в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной вектору плотности потока.

Выделим внутри системы постоянный объем. Количество Z внутри объема равно

$$Z_V = \int_V \tilde{Z}\, d\tau,$$

где $d\tau = dxdydz$, а $\tilde{Z}$ — плотность, т. е. количество этой величины,

приходящееся на единицу объема. В общем случае Z_V изменяется со временем вследствие двух причин. Во-первых, через поверхность выделенного объема S ежесекундно выносится количество Z, равное

$$\oint_S \vec{j}_Z d\vec{S}.$$

Во-вторых, величина Z_V изменяется в результате процессов, протекающих внутри объема. Интенсивность внутренних процессов описывается с помощью плотности источников q_Z, которая показывает, какое количество Z создается в единице объема за единицу времени. В итоге

$$\frac{dZ_V}{dt} = -\oint_S \vec{j}_Z d\vec{S} + \int_V q_Z \, d\tau. \tag{34.1}$$

Сравнение этого равенства с формулой (33.6) позволяет записать дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_Z + q_Z, \tag{34.2}$$

выражающее баланс Z в каждой точке (см. также (33.7)). С термодинамической точки зрения важно, что уравнение баланса (34.2) связывает потоки со скоростью изменения термодинамических параметров системы.

34.2. Явления диффузии и теплопроводности. Термодиффузия

Естественно ожидать наличие связей между причинами, вызывающими потоки, и величинами, характеризующими интенсивность потоков. Обратимся к данным опыта. Наличие разности температур вызывает переход теплоты от более нагретых областей к менее нагретым. При небольших градиентах передача тепловой энергии осуществляется путем теплопроводности. Это явление описывается феноменологическим законом Фурье

$$\vec{j}_Q = -\chi \operatorname{grad} T, \tag{34.3}$$

где χ — коэффициент теплопроводности, зависящий от свойств вещества и температуры.

Неодинаковость плотности вещества в системе вызывает переход частиц в направлении, противоположном градиенту плотности. В этом состоит явление диффузии в однородной по химическому составу системе. На основании опытных данных для явления диффузии было найдено

$$\vec{j}_N = -D' \operatorname{grad} \rho, \tag{34.4}$$

где ρ — плотность вещества, а D' — коэффициент диффузии.

С термодинамической точки зрения причиной диффузии более

логично считать наличие градиента химического потенциала, а не плотности. В случае газов зависимость μ от ρ известна. Согласно формуле (1) задачи 5.1. для идеального газа

$$\mu = kT \ln \rho \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}; \quad \rho = \frac{N}{V}.$$

Отсюда

$$\operatorname{grad} \mu = \frac{kT}{\rho} \operatorname{grad} \rho$$

и

$$\vec{j}_N = -D \operatorname{grad} \mu, \tag{34.5}$$

где

$$D = \frac{\rho D'}{kT}.$$

Опыт показывает, что если два или более явлений переноса протекают в системе одновременно, то появляются новые эффекты. При наличии теплопроводности и электропроводности возникает термоэлектричество, диффузия и теплопроводность вызывают термодиффузию.

Математически дополнительные эффекты описываются путем прибавления добавочных членов в соответствующие термодинамические соотношения. Формула

$$\vec{j}_N = -D \operatorname{grad} \mu - \gamma \operatorname{grad} T \tag{34.6}$$

учитывает, что поток частиц вызывается не только градиентом химического потенциала (диффузия), но и наличием разности температур между различными точками системы (термодиффузия).

Термодиффузия приводит к тому, что в смеси молекул разной массы при наличии градиента температуры создается разность концентраций частиц каждого сорта. Это явление используется, например, для разделения изотопов урана.

34.3. Молекулярно-кинетическая теория диффузии и теплопроводности

Как уже говорилось, основная задача статистической теории неравновесных процессов состоит в выводе макроскопических соотношений, описывающих отдельные явления, на основе некоторой модели микроскопического движения в системе.

В качестве примера статистического исследования неравновесных процессов рассмотрим молекулярно-кинетическую теорию явлений теплопроводности и диффузии в газах. Используем модель идеального газа. Газ считается настолько разреженным, что принимаются во внимание только парные соударения. В то же время будем полагать, что плотность газа еще достаточно велика, чтобы длина свобод-

ного пробега была на много порядков меньше размеров сосуда, в котором находится газ. Напомним, как определяется эта величина, которая нам понадобится в дальнейшем. Средняя длина свободного пробега l равна произведению средней скорости движения частиц $\bar{v}$ на среднее время между двумя соударениями $\bar{t}$:

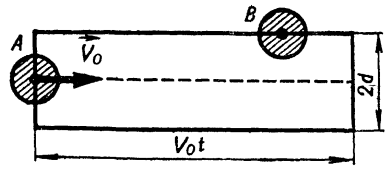

Рис. 45

$$l = \bar{v}\bar{t}.$$

Если частица A движется относительно неподвижной молекулы B со скоростью $\vec{v}_0$, то столкновение между ними неизбежно при условии, что B попадает в объем круглого цилиндра с осью, направленной вдоль вектора $\vec{v}_0$, площадью основания πd^2, где d — диаметр молекулы, и длиной образующей $v_0 t$ (см. рис. 45). Пусть v_0 — средняя скорость относительного движения молекул. Тогда $t = \bar{t}$, если выделенный объем цилиндра содержит одну частицу. Пусть плотность газа ρ. Согласно сделанному допущению $\rho \pi d^2 v_0 t = 1$.

В задаче 1.6 было показано, что $v_0 = \bar{v}\sqrt{2}$. Отсюда получаем:

$$\bar{t} = \frac{1}{\rho \pi d^2 \bar{v} \sqrt{2}}$$

и

$$l = \frac{1}{\rho \pi d^2 \sqrt{2}}. \qquad (34.7)$$

Все явления переноса связаны с неравновесными состояниями вещества. Однако при малых отклонениях от равновесия допустимо предполагать, что распределение молекул по скоростям в каждой точке является максвелловским. Для упрощения выкладок сделаем еще более грубое предположение, что все частицы имеют одну и ту же скорость, равную $\bar{v}$. В виду полной изотропии хаотического движения молекул в любом объеме примерно шестая часть из них движется вдоль оси Ox, столько же — в противоположном направлении и то же самое — в отношении осей Oy и Oz.

Выделим плоскость, перпендикулярную оси Ox и проходящую через произвольную точку x_0. Рассмотрим два слоя газа толщиной l, прилегающие к этой плоскости слева и справа (см. рис. 35, где нужно положить $\Delta = l$). Если изучается диффузия, то предполагается, что температура, а стало быть, и средняя скорость движения частиц в этих слоях одна и та же. Однако плотность газа различна: в слое слева она равна $\rho(x_0 - l)$, а в слое справа — $\rho(x_0 + l)$.

Диффузия осуществляется за счет локального хаотического движения частиц. Среднее число молекул, проходящих через единичную площадку в плоскости $x = x_0$ в направлении оси Ox за время $\bar{t}$, равно

$$\frac{1}{6} l\rho\,(x_0 - l).$$

Так как частицы сместятся на расстояния, меньшие или равные длине свободного пробега, то столкновения учитывать не нужно.

В обратном направлении за то же время пройдет

$$\frac{1}{6} l\rho\,(x_0 + l)$$

частиц. Результирующий поток оказывается равным

$$\frac{l}{6}[\rho\,(x_0 - l) - \rho\,(x_0 + l)].$$

Будем считать, что плотность газа мало изменяется на расстояниях порядка длины свободного пробега l. Тогда

$$\frac{l}{6}[\rho\,(x_0 - l) - \rho\,(x_0 + l)] \approx -\frac{l^2}{3}\left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{x=x_0}. \qquad (34.8)$$

Если найденную величину (34.8) разделить на время $\bar{t}$, то получим плотность потока:

$$(j_N)_x = -D'\frac{d\rho}{dx},$$

где

$$D' = \frac{l\bar{v}}{3}. \qquad (34.9)$$

Формула (34.9) качественно правильно передает зависимость коэффициента диффузии от температуры и давления (через посредство l и $\bar{v}$). Однако, как следствие ряда допущений, сделанных при выводе, числовой коэффициент $\frac{1}{3}$ в формуле (34.9) не является надежным, хотя и верен по порядку величины, если это соотношение применять к реальным газам.

Рассмотрим процесс теплопроводности. Механизм переноса теплоты в газах существенно отличается от способа передачи теплоты в твердых телах. В кристалле частицы не переходят с места на место, но при взаимодействии передают друг другу энергию. В газах же перенос теплоты осуществляется за счет хаотического движения частиц. Молекула, пройдя отрезок l, переносит и порцию энергии на это расстояние. Если плотность газа всюду постоянна, то число частиц, проходящих через плоскую поверхность за некоторое время в одну сторону, в среднем равно числу частиц, проходящих через эту поверхность за то же время в обратную сторону. Тем не менее поток энергии не равен нулю, если вещество в слое слева и в слое справа имеет разную температуру.

Обратимся снова к рисунку 35. Пусть температура газа в слое слева от плоскости $x = x_0$ равна $T\,(x_0 - l)$, в слое справа — $T\,(x_0 + l)$. В соответствии с температурой в этих слоях будет различна средняя

энергия частиц. Слева она равна $\frac{3}{2}kT(x_0 - l)$, а справа $-\frac{3}{2} \times$ $\times kT(x_0 + l)$. За время $\bar{t}$ через единицу площади выделенной поверхности пройдет слева направо $\frac{1}{6}\rho l$ частиц и они перенесут энергию, равную

$$\frac{1}{6}l\rho\frac{3}{2}kT(x_0 - l).$$

Энергия, перенесенная справа налево за то же время, будет равна

$$\frac{1}{6}l\rho\frac{3}{2}kT(x_0 + l).$$

Результирующий поток энергии вдоль оси Ox

$$\frac{kl\rho}{4}[T(x_0 - l) - T(x_0 + l)] \approx -\frac{k\rho l^2}{2}\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=x_0}.$$

Следовательно, плотность потока окажется равной

$$(j_Q)_x = -\frac{k\rho l\bar{v}}{2}\frac{dT}{dx},$$

т. е. выведен закон Фурье (34.3). Отсюда получаем коэффициент теплопроводности в одноатомном газе

$$\chi = \frac{1}{2}k\rho l\,\bar{v}. \qquad (34.10)$$

Согласно (34.7) $l \sim \frac{1}{\rho}$, а средняя скорость частиц $\bar{v} \sim \sqrt{T}$. Поэтому χ не зависит от плотности и пропорционален $\sqrt{T}$. Этот вывод согласуется с экспериментальными данными.

Формулы (34.9) и (34.10) могут быть уточнены, если учитывать максвелловское распределение молекул по скоростям. Описание третьего упоминавшегося в данном параграфе явления — термодиффузии — в рамках кинетической теории более сложно, и мы его не приводим.

§ 35. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ

Наиболее полной и глубокой теорией необратимых процессов может быть статистическая теория. На ее основе должны быть найдены все макроскопические закономерности для неравновесных систем. Но эта программа до сих пор не выполнена. Поэтому в последние десятилетия построена термодинамика необратимых явлений как обобщение классической термодинамики и экспериментальных закономерностей, найденных для отдельных неравновесных процессов.

В предыдущих параграфах относительно неравновесных систем делались лишь общие заключения, которые сводились, в сущности,

к указанию направления изменения состояния системы. Таков, например, закон возрастания энтропии. Развитие науки и техники потребовало более детального изучения неравновесных процессов. Хотя полная термодинамическая теория неравновесных систем еще не создана, уже сейчас физика позволяет объяснить большой круг весьма важных в практическом отношении вопросов, исходя из немногих основных положений. Можно утверждать, что эти положения справедливы, по крайней мере, в случае достаточно малых отклонений от равновесия.

35.1. Положение о локальном равновесии

В термодинамике равновесных систем параметры состояния всегда характеризуют весь объект в целом. Для неравновесных систем все величины приходится относить к отдельным участкам системы, т. е. они должны рассматриваться как локальные (местные) макроскопические характеристики.

Известно, что время релаксации растет с увеличением размеров системы. Поэтому отдельные малые части ее приходят в равновесное состояние гораздо раньше, чем устанавливается равновесие между этими малыми частями. В силу такого положения, хотя система в целом и не находится в равновесии, можно говорить о локальном равновесии в макроскопически небольших частях системы и описывать их состояние с помощью всех тех параметров и термодинамических функций, которые использовались ранее. При этом предполагается, во-первых, что малые участки системы содержат еще очень большое число частиц, во-вторых, что отклонения от равновесия достаточно малы, в-третьих, что различие в свойствах между соседними элементарными объемами незначительно и, в-четвертых, что все процессы в системе протекают достаточно медленно. (Эти допущения уже использовались в § 6.3 и 10.2.)

В расчетах «физически бесконечно малые» объемы заменяются «математически бесконечно малыми». Тем самым открывается возможность описания состояния системы с помощью привычных термодинамических величин, рассматриваемых теперь как функции координат и времени.

В термодинамике необратимых процессов постулируется положение о том, что изменение состояния локально равновесных частей системы определяется основным термодинамическим равенством (13.2):

$$TdS = dU + \delta A - \sum_i \mu_i dN_i.$$

Сохраняются и ранее установленные связи между отдельными параметрами: уравнения состояний, определения характеристических функций и т. д. Часто вместо полной энергии системы, полной энтропии и других аддитивных величин удобно ввести интенсивные удельные параметры.

Перейдем к удельным величинам в основном термодинамическом равенстве. Возьмем простую систему, состоящую из частиц одного сорта и для которой $\delta A = PdV$. Запишем основное термодинамическое равенство для малого фиксированного объема вещества. Поскольку $V = \text{const}$, $dV = 0$ и

$$TdS = dU - \mu dN. \tag{35.1}$$

Разделим уравнение (35.1) на объем V и получим:

$$Td\left(\frac{S}{V}\right) = d\left(\frac{U}{V}\right) - \mu d\left(\frac{N}{V}\right).$$

Если перейти теперь к пределу $V \to 0$, то придем к выражению

$$Td\tilde{S} = d\tilde{U} - \mu d\rho, \tag{35.2}$$

справедливому в каждой точке неравновесной системы, где $\tilde{S}$ и $\tilde{U}$ — локальные плотности энтропии и внутренней энергии.

35.2. Линейная связь потоков и сил

Малые части большой системы обмениваются энергией, частицами и т. д. Этот обмен макроскопически осуществляется в форме потоков различных величин I_l. (Обычно это векторы плотности потока соответствующих физических характеристик или их проекции.)

Экспериментальное изучение ряда необратимых процессов приводит к линейной зависимости между потоком какой-нибудь величины и его причиной — градиентом соответствующего параметра. Два примера подобных соотношений были даны ранее в § 34.2.

Количественные характеристики неоднородностей в системе, выступающие как причины возникновения потоков, называются в термодинамике силами. Обычно это градиенты соответствующих интенсивных параметров или их проекций. Мы будем далее обозначать их через X_k. Зависимость между потоком и силой можно записать в общем виде:

$$I = LX,$$

где L — некоторый коэффициент пропорциональности. Линейная связь между потоками и силами наблюдается и в тех случаях, если поток вызывается действием не одной, а нескольких сил. В теории неравновесных процессов постулируется общее правило: потоки I_l и создающие их силы X_k связаны линейной зависимостью:

$$I_l = \sum_k L_{lk} X_k. \tag{35.3}$$

Величины L_{lk} называют кинетическими коэффициентами. Они являются функциями от интенсивных параметров системы. Кинетические коэффициенты не постоянны во времени и не одинаковы в различных точках системы. Примером соотношения (35.3) является уравнение (34.6).

35.3. Принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера

Зная зависимость термодинамических параметров от координат для какого-нибудь момента времени, можно вычислить силы X_k как градиенты этих величин. С помощью (35.3) через силы находятся потоки I_i, те, в свою очередь, как это следует из уравнений баланса, определяют скорость изменения термодинамических параметров. В результате получается замкнутая система уравнений, с помощью которой в принципе можно найти изменение состояния термодинамической системы с течением времени, если известны кинетические коэффициенты L_{ik} (и заданы начальные и граничные условия и мощности источников).

Однако термодинамика не позволяет найти L_{ik} теоретически, в чем и проявляется известная ограниченность термодинамического метода. Эти коэффициенты должны находиться экспериментально или рассчитываться методами статистической физики.

Определение коэффициентов L_{ik} облегчается благодаря постулату, введенному в термодинамику Л. Онсагером: матрица кинетических коэффициентов является симметричной:

$$L_{ik} = L_{ki}. \tag{35.4}$$

(Онсагер сумел обосновать это положение с помощью статистической теории [см. задачу 9.5].)

Очевидно, что из данного принципа вытекает следствие: всегда существует явление, обратное какому-нибудь «перекрестному» процессу. Например, разность температур вызывает «прямой» процесс — теплопроводность. Однако наличие градиента температуры в системе является одной из причин переноса вещества. Это «перекрестный» процесс — термодиффузия. Следует предположить существование эффекта, обратного термодиффузии. Предсказываемое явление должно состоять в том, чтобы градиент плотности (или химического потенциала) приводил бы к потоку теплоты и, как следствие, к появлению разности температур. Такой процесс действительно наблюдается на опыте.

35.4. Закон производства энтропии

Энтропия малого участка системы изменяется как следствие взаимодействия с соседними участками, так и за счет процессов, протекающих внутри его. Поэтому можно говорить о том, что энтропия поступает в данный объем извне и производится в нем самом. Скорость поступления энтропии определяется плотностью потока $\vec{j}_S$, скорость возникновения энтропии описывается плотностью источников энтропии q_S. Так как энтропия в изолированной системе может только возрастать, то всегда $q_S \geqslant 0$. Уравнение баланса энтропии в каждой точке неравновесной системы имеет вид

$$\frac{\partial \tilde{S}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_S + q_S. \tag{35.5}$$

Как показал Онсагер, равенства (35.4) выполняются при определенном выборе потоков и сил. А именно: эти величины должны удовлетворять формуле

$$q_S = \sum_i I_i X_i, \tag{35.6}$$

где слева стоит плотность источников энтропии. Это выражение называется законом производства энтропии. Покажем, что соотношение (35.6) всегда может быть выполнено.

Допустим, что состояние неравновесной системы описывается n независимыми параметрами a_i. Каждый из них представляет собой определенную функцию координат и времени. Скорость изменения величин a_i связана с плотностью потоков $\vec{j}_i$ уравнением

$$\frac{\partial a_i}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_i. \tag{35.7}$$

Все другие термодинамические величины можно рассматривать как функции от a_i. Другие параметры оказываются сложными функциями от координат и времени через свою зависимость от a_i. В частности, энтропия равна $\breve{S} = \breve{S}(a_i(x, y, z, t))$. Производная от удельной энтропии по времени равна

$$\frac{\partial \breve{S}}{\partial t} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i} \frac{\partial a_i}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i} \operatorname{div} \vec{j}_i.$$

С помощью векторного тождества это выражение можно преобразовать так:

$$\frac{\partial \breve{S}}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(\sum_{i=1}^{n} \vec{j}_i \frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i}\right) + \sum_{i=1}^{n} \vec{j}_i \operatorname{grad}\left(\frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i}\right).$$

Сравнивая с (35.5), получаем:

$$q_S = \sum_{i=1}^{n} \vec{j}_i \operatorname{grad}\left(\frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i}\right); \quad \vec{j}_S = \sum_{i=1}^{n} \vec{j}_i \frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i}. \tag{35.8}$$

Если положить

$$\vec{X}_i = \operatorname{grad}\left(\frac{\partial \breve{S}}{\partial a_i}\right), \tag{35.9}$$

то приходим к формуле (35.6).

Рассмотрим простой пример. Пусть система описывается двумя независимыми параметрами. Положим $a_1 = \breve{U}$ и $a_2 = \rho$. Используя основное термодинамическое равенство (35.2), получаем:

$$\frac{\partial \breve{S}}{\partial \breve{U}} = \frac{1}{T}; \quad \frac{\partial \breve{S}}{\partial \rho} = -\frac{\mu}{T}. \tag{35.10}$$

Пусть число частиц сохраняется. Энергия сохраняется в любых физических процессах. Поэтому источники энергии и числа частиц у

нас отсутствуют. Уравнения баланса для этих величин имеют вид (35.7):

$$\frac{\partial \tilde{U}}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_U; \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div} \vec{j}_N.$$

После подстановки выражений (35.10) в соотношения (35.8) и (35.9) имеем:

$$\vec{j}_S = \frac{1}{T} \vec{j}_U - \frac{\mu}{T} \vec{j}_N;$$

$$q_S = \vec{j}_U \vec{X}_U + \vec{j}_N \vec{X}_N;$$

$$\vec{X}_U = \operatorname{grad}\left(\frac{1}{T}\right); \quad \vec{X}_N = -\operatorname{grad}\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

Перенос энергии осуществляется как путем теплопроводности, так и при движении потока частиц вследствие диффузии. Введем вектор

$$\vec{j}_Q = \vec{j}_U - \mu \vec{j}_N,$$

определяющий поток теплоты, возникающий вследствие теплопроводности. Если пользоваться величинами $\vec{j}_Q$ и $\vec{j}_N$, то необходимо ввести другие силы:

$$\vec{X}_Q = -\frac{1}{T^2} \operatorname{grad} T; \quad \vec{X}_N = -\frac{1}{T} \operatorname{grad} \mu.$$

Однако и при новом выборе сил по-прежнему выполняется равенство (35.6). Как легко показать,

$$q_S = \vec{j}_Q \vec{X}_Q + \vec{j}_N \vec{X}_N.$$

Из линейных комбинаций

$$\vec{j}_Q = L_{QQ} \vec{X}_Q + L_{QN} \vec{X}_N; \quad \vec{j}_N = L_{NQ} \vec{X}_Q + L_{NN} \vec{X}_N$$

выясняется связь кинетических коэффициентов, используемых в этих уравнениях, с коэффициентами теплопроводности, диффузии и термодиффузии (обозначения: χ, D, γ соответственно):

$$L_{QQ} = \chi T^2; \quad L_{NN} = DT; \quad L_{NQ} = \gamma T^2.$$

Соотношения взаимности Онсагера указывают, что $L_{QN} = L_{NQ}$.

35.5. Условие стационарности состояния системы

Л. Онсагером и И. Пригожиным был исследован вопрос: в каких случаях неравновесное состояние системы оказывается стационарным? В частности, Пригожин дал ответ в виде принципа минимума производства энтропии: стационарное состояние системы, в которой происходит необратимый процесс, характеризуется тем, что скорость

возникновения энтропии в системе имеет минимальное значение при данных внешних условиях, препятствующих достижению системой равновесного состояния. Это положение имеет большое значение не только для физики, но и для биологии и других наук, изучающих живые организмы.

На этом краткое знакомство с термодинамикой неравновесных процессов закончим.

Задачи к главе IX

9.1. Дать квантовомеханическое обоснование принципа детального равновесия.

Р е ш е н и е.

Для нахождения вероятности перехода из состояния a в состояние b нужно решить уравнение Шредингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

с начальным условием $\Psi = \varphi_a$. Квадрат модуля интеграла

$$|\int \varphi_b^* \Psi dx|^2 \qquad (1)$$

определяет вероятность перехода за время t. (Ψ — волновая функция в момент времени t. φ_a и φ_b — волновые функции конкретных квантовых состояний.)

В уравнении (1) сделаем замену переменной t на $-t$.

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi$$

или

$$i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = \hat{H}\Psi^*. \qquad (2)$$

(Предполагается, что оператор Гамильтона при указанных преобразованиях не изменяется.) Решим уравнение (2) при начальном условии $\Psi^* = \varphi_a^*$ и вычислим интеграл

$$\int \varphi_b \Psi^* \, dx.$$

Квадрат модуля этого интеграла дает вероятность перехода из a в b при обращенном ходе времени или вероятность перехода из b в a при прямом ходе времени. Она равна (1).

9.2. Получить закон микроканонического распределения с помощью принципа детального равновесия.

Р е ш е н и е.

Рассмотрим статистический ансамбль, который представляет некоторую замкнутую систему во всех возможных квантовых состояниях. Обозначим через n_i число членов ансамбля в i-м квантовом состоянии. Совокупность чисел n_i задает функцию статистического распределения для состояний системы.

С течением времени распределение членов ансамбля по состояниям будет изменяться, так как системы будут переходить из одних квантовых состояний в другие. Если p_{ik} — вероятность перехода за единицу времени из i-го состояния в k-е, то число членов ансамбля, сделавших указанный переход за время dt, будет равно

$$n_i p_{ik} \, dt.$$

Если просуммировать это выражение по всем конечным состояниям, то мы получим убыль систем в i-м состоянии за время dt:

$$dn_i^- = \sum_k n_i p_{ik} dt. \qquad (1)$$

Одновременно будут совершаться переходы из других состояний в i-е. Это вызовет увеличение числа членов ансамбля в i-м состоянии на величину

$$dn_i^+ = \sum_k p_{ki} n_k \, dt. \tag{2}$$

Вычитая (1) из (2), получим приращение числа систем в данном квантовом состоянии:

$$dn_i = \sum_k (n_k p_{ki} - n_i p_{ik}) \, dt. \tag{3}$$

Учтем теперь, что согласно принципу детального равновесия $p_{ik} = p_{ki}$. Система уравнений (3) примет вид

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_k p_{ik} (n_k - n_i). \tag{4}$$

Для равновесного состояния характерно не зависящее от времени распределение вероятностей для состояний. Если $\frac{dn_i}{dt} = 0$, то $n_i = n_k = \text{const}$. Это и есть микроканоническое распределение.

Заметим в заключение, что при выводе неявно использовалось допущение, эквивалентное эргодической гипотезе: за достаточно большой срок система побывает во всех возможных для нее квантовых состояниях. Для этого необходимо, чтобы не было изолированных групп состояний.

9.3. Показать, что при наличии внешнего поля $U(\vec{r})$ стационарным решением кинетического уравнения Больцмана является функция распределения Максвелла — Больцмана.

Р е ш е н и е.

При наличии внешнего поля кинетическое уравнение (33.15) имеет вид

$$\frac{df}{dt} + \vec{v} \operatorname{grad} f - \frac{1}{m} \operatorname{grad} U \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = \left[\int p_{12}^{1'2'} (f_{1'} f_{2'} - f_1 f_2) \, d\vec{v}_2 d\vec{v}'_1 \, d\vec{v}'_2 \right]_{\vec{v}_1 = \vec{v}}.$$

Функция распределения Максвелла — Больцмана

$$f = \text{const}\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}} e^{-\frac{\vec{U}(r)}{kT}}$$

обращает в нуль левую часть кинетического уравнения. При этом интеграл столкновений тоже равен нулю, так как имеет место соотношение

$$f_{1'} f_{2'} = f_1 f_2.$$

9.4. Найти выражение для коэффициента внутреннего трения в газах.

Р е ш е н и е.

Сила внутреннего трения определяется законом Ньютона

$$F = -\eta S \frac{dv}{dx},$$

где v — скорость течения слоя газа, перемещающегося перпендикулярно оси Ox, S — площадь соприкосновения слоев, η — искомый коэффициент.

Пусть (см. рис. 35) слева от точки x_0 расположен слой газа, обладающий макроскопической скоростью $v(x_0 - l)$, а справа — $v(x_0 + l)$. Благодаря наличию движения потока газа каждая молекула обладает избыточным импульсом mv (по отношению к хаотическому тепловому движению). При переходе молекулы из слоя в слой этот импульс передается от одной части газа другой.

Допустим, что плотность газа ρ и температура везде одинаковы. За время t вследствие диффузии

$$\frac{1}{6} \rho l S$$

молекул газа перейдут плоскость $x = x_0$ слева направо и столько же в обратном направлении. Здесь t — время свободного пробега, толщина слоев берется равной длине свободного пробега l.

При этом слева направо будет перенесен импульс

$$\frac{1}{6}\rho l S m v\,(x_0 - l),$$

в противоположном направлении —

$$\frac{1}{6}\rho l S\, m v\,(x_0 + l).$$

Слой газа, расположенный правее точки x_0, в итоге получит импульс

$$\frac{1}{6}\, m\rho l S\,[v\,(x_0 - l) - v\,(x_0 + l)] \approx -\frac{1}{3}\, m\rho l^2 S \left(\frac{dv}{dx}\right)_{x_0},$$

что эквивалентно действию силы

$$F = -\frac{1}{3}\, m\rho l^2 S \frac{dv}{dx}\frac{1}{t}.$$

Отсюда

$$\eta = \frac{1}{3}\, m\rho \bar{v} l;\quad \left(\bar{v} = \frac{l}{t}\right).$$

9.5. Ознакомиться с доказательством соотношений взаимности Онсагера (35.7).

Рассмотрим вкратце те идеи, с помощью которых обосновывается принцип симметрии кинетических коэффициентов. Используем теорию флуктуаций. Пусть параметры $a_1, a_2, \ldots, a_n$ описывают состояние системы. Вероятность обнаружить ее в состоянии с определенным набором значений $a_1, a_2, \ldots, a_n$ по формуле (25.8) равна

$$dW = Ae^{\frac{1}{k}S}\, da_1\, da_2 \ldots da_n.$$

Постоянная A определяется из условия нормировки

$$A = \left[\int e^{\frac{1}{k}S}\, da_1\, da_2 \ldots da_n\right]^{-1}.$$

Обозначим через X_i производную

$$X_i = \frac{\partial S}{\partial a_i} \tag{1}$$

и вычислим среднее от произведения $a_i X_j$:

$$\overline{a_i X_j} = \int a_i \frac{dS}{da_j} A e^{\frac{1}{k}S}\, da_1\, da_2 \ldots da_n =$$

$$= kA \int da_1 da_2 \ldots da_{j-1} da_{j+1} \ldots da_n \int a_i \frac{\partial}{\partial a_j}\left(e^{\frac{1}{k}S}\right) da_j.$$

При $i \neq j$

$$\int a_i \frac{\partial}{\partial a_j}\left(e^{\frac{1}{k}S}\right) da_j = a_i \int \frac{\partial}{\partial a_j}\left(e^{\frac{1}{k}S}\right) da_j = a_i \left[e^{\frac{1}{k}S}\right]_{a_j=-\infty}^{a_j=\infty} = 0.$$

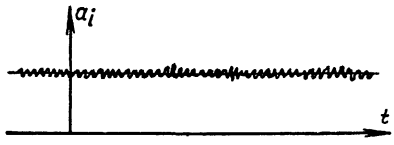

Рис. 46

При $i = j$ интегрируем по частям:

$$\int a_j \frac{\partial}{\partial a_j}\left(e^{\frac{1}{k}S}\right) da_j = \left[a_j e^{\frac{1}{k}S}\right]_{a_j=-\infty}^{a_j=\infty} - \int e^{\frac{1}{k}S} da_j.$$

Слагаемое в квадратных скобках обращается в нуль.

Итак, $\overline{a_i X_j}_{i \neq j} = 0$ и

$$\overline{a_j X_j} = -kA \int e^{\frac{1}{k}S} da_1 da_2 \ldots da_n = -k.$$

Оба результата записываются одним выражением

$$\overline{a_i X_j} = -k\delta_{ij}, \tag{2}$$

где δ_{ij} — символ Кронекера.

Далее для обоснования соотношений Онсагера используется принцип микроскопической обратимости. В замкнутой системе (после установления равновесия) направление времени не ощущается. Флуктуации обратимы, и если изобразить изменения параметров графически, то увидим, что частота положительных отклонений такая же, как и отрицательных. В целом график функции $a(t)$ фактически не зависит от направления времени (рис. 46). Это приводит к важному соотношению

$$\overline{a_i(t)\, a_j(t+\tau)} = \overline{a_i(t)\, a_j(t-\tau)}, \tag{3}$$

так как при усреднении безразлично, когда брать a_j — в более поздний или в более ранний момент.

Выбор конкретного значения t тоже не существен. Сделаем замену t на $t+\tau$ в правой части, получаем:

$$\overline{a_i(t)\, a_j(t+\tau)} = \overline{a_i(t+\tau) a_j(t)}. \tag{4}$$

Это равенство говорит о том, что безразлично, какой параметр брать в более поздний момент. (Усреднение в (3) и в (4) производится по микроканоническому ансамблю. Однако в соответствии с эргодической гипотезой его можно понимать и как усреднение по времени, если следить за изменениями состояния одной системы.)

Поскольку при малых τ

$$a(t+\tau) = a(t) + \dot{a}(t)\tau,$$

соотношение (4) можно заменить приближенным равенством

$$\overline{\dot{a}_i a_j} = \overline{\dot{a}_i a_j}, \tag{5}$$

где все величины берутся в один и тот же момент времени.

До сих пор мы не вышли за рамки обычной теории флуктуаций. Далее Онсагер использует существенно новую гипотезу: предполагается, что «рассасывание» флуктуаций в среднем следует обычным законам термодинамики неравновесных процессов.

При отклонениях от равновесия возникают неоднородности. Неоднородности сглаживаются за счет действия потоков. Причины возникновения потоков называются силами. К этому вопросу можно подойти следующим образом. Изменение энтропии в системе определяется соотношением

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^{n} \frac{dS}{da_i}\dot{a}_i. \tag{6}$$

Рост энтропии можно рассматривать как «причину» возникновения необратимых процессов. Поэтому производные $\frac{\partial S}{\partial a_i}$ следует считать термодинамическими силами.

В согласии с (1) обозначим их через X_i. Величины $\dot{a}_i$ характеризуют интенсивность неравновесных явлений. Назовем их термодинамическими потоками и обозначим через I_i. Формула (6) примет вид

$$\frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^{n} I_i X_i.$$

В положении равновесия энтропия максимальна. Поэтому

$$\left(\frac{\partial S}{\partial a_i}\right)_0 = (X_i)_0 = 0.$$

В равновесии отсутствуют потоки. Следовательно,

$$(\dot{a}_i)_0 = (I_i)_0 = 0.$$

Естественно предположить, что при малых отклонениях от равновесия потоки являются линейными однородными функциями от термодинамических сил

$$I_i = \sum_{k=1}^{n} \gamma_{ik} X_k \quad (i = 1, 2, \ldots, n), \tag{7}$$

где γ_{ik} — кинетические коэффициенты.

Если воспользоваться формулами (2) и (7), то получим:

$$\overline{a_i \dot{a}_j} = \overline{a_i \sum_{m=1}^{n} \gamma_{jm} X_m} = \sum_{m=1}^{n} \gamma_{jm} \overline{a_i X_m} = -k\gamma_{ji};$$

$$\overline{a_j \dot{a}_i} = \overline{a_j \sum_{m=1}^{n} \gamma_{im} X_m} = \sum_{m=1}^{n} \gamma_{im} \overline{a_j X_m} = -k\gamma_{ij}.$$

Отсюда вследствие равенства (5) имеем:

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji}. \tag{8}$$

Это и есть искомое соотношение.

Здесь следует сделать замечание. Коэффициенты γ_{ij} не совпадают с ранее введенными параметрами L_{ij}, так же как не совпадают потоки I_i и силы X_k с теми, которые определяются формулами § 35.3. Тем не менее равенство $L_{ij} = L_{ji}$ является правильным, так как можно доказать, что оно следует из (8). (Доказательство не содержит новых идей и довольно громоздко математически, поэтому мы его опускаем.)

9.6. Энтропия квантового статистического ансамбля определяется формулой

$$S = -k \overline{\ln W_i} = -k \sum_i W_i \ln W_i, \tag{1}$$

где W_i — вероятность обнаружения системы в i-м квантовом состоянии. Показать, что введенная таким образом величина обладает следующими свойствами: она аддитивна для независимых систем, имеет экстремум (максимум) в равновесном состоянии системы и с течением времени монотонно возрастает.

Р е ш е н и е.

Если система состоит из двух независимых частей, то вероятность W_{ij} осуществления такого микросостояния системы, когда подсистема 1 находится в i-м, а подсистема 2 — в j-м квантовом состоянии, равна

$$W_{ij} = W_i^{(1)} W_j^{(2)}. \tag{2}$$

Энтропия сложной системы определяется выражением

$$S = -k \sum_i \sum_j W_{ij} \ln W_{ij}.$$

Учитывая (2), получаем:

$$S = -k\sum_i\sum_j W_i^{(1)} W_j^{(2)} \ln W_i^{(1)} W_j^{(2)} =$$
$$= -k\sum_i W_i^{(1)} \ln W_i^{(1)} \sum_j W_j^{(2)} - k\sum_j W_j^{(2)} \ln W_j^{(2)} \sum_i W_i^{(1)} =$$
$$= -k\sum_i W_i^{(1)} \ln W_i^{(1)} - k\sum_j W_j^{(2)} \ln W_j^{(2)} = S_1 + S_2.$$

При выводе использованы нормировочные соотношения

$$\sum_i W_i^{(1)} = 1; \quad \sum_j W_j^{(2)} = 1.$$

Необходимо найти экстремум функции

$$S = -k\sum_i W_i \ln W_i$$

при дополнительном условии:

$$\sum_i W_i = 1. \tag{3}$$

Для отыскания экстремума найдем приращение энтропии и приравняем его нулю:

$$\delta S = \sum_j \frac{\partial S}{\partial W_i} \delta W_j = 0$$

или

$$\sum_j (\ln W_j + 1)\delta W_j = 0. \tag{4}$$

Из (3) следует, что

$$\sum_j \delta W_j = 0.$$

Умножая последнее равенство на произвольный множитель α и складывая с равенством (4), имеем:

$$\sum_j (\ln W_j + \alpha)\delta W_j = 0.$$

Это соотношение будет выполняться при произвольных δW_j только в том случае, если

$$\ln W_j = -\alpha,$$

что означает равную вероятность всех микросостояний, характерную для положения равновесия.

Найдем производную от энтропии по времени

$$\frac{dS}{dt} = -k\sum_i (\ln W_i + 1)\frac{dW_i}{dt} = -k\sum_i \frac{dW_i}{dt} \ln W_i.$$

Вероятности W_i определяются формулой

$$W_i = \frac{n_i}{N},$$

где n_i — число систем, членов ансамбля, в i-м квантовом состоянии. Согласно формуле (4) задачи 9.2

$$\frac{dW_i}{dt} = \sum_i p_{ij} (W_j - W_i).$$

Тогда

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j p_{ij} (W_i - W_j) \ln W_i. \tag{4}$$

Заменяя индекс суммирования i на j, а j на i, получаем:

$$\frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j p_{ji} (W_j - W_i) \ln W_j. \tag{5}$$

В силу принципа детального равновесия $p_{ji} = p_{ij}$. Складывая выражения (4) и (5), приходим к формуле

$$2\frac{dS}{dt} = k \sum_i \sum_j p_{ij} (W_i - W_j) \ln \frac{W_i}{W_j}.$$

Как легко видеть,

$$(W_i - W_j) \ln \frac{W_i}{W_j} \geqslant 0$$

при любых W_i и W_j. Поэтому

$$\frac{dS}{dt} \geqslant 0.$$

В заключение заметим, что из выражения (1) вытекает формула Больцмана при условии равенства вероятностей всех микросостояний. Пусть Ω — полное число микросостояний системы. Из (3) следует

$$\sum_i W_i = \Omega W_i = 1$$

и

$$W_i = \frac{1}{\Omega}.$$

Тогда

$$S = -k \sum_i W_i \ln W_i = -\Omega \frac{k}{\Omega} \ln \frac{1}{\Omega} = k \ln \Omega.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Пусть заданы функции

$$q_i = q_i\,(x_1, x_2, \ldots, x_f);\ i = 1, 2, \ldots, f.$$

Из них можно построить определитель

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial q_1}{\partial x_1} & \frac{\partial q_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial q_1}{\partial x_f} \\ \frac{\partial q_2}{\partial x_1} & \frac{\partial q_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial q_2}{\partial x_f} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial q_f}{\partial x_1} & \frac{\partial q_f}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial q_f}{\partial x_f} \end{vmatrix}, \qquad (\text{П. } 1)$$

который обозначается как

$$\frac{\partial\,(q_1, q_2, \ldots, q_f)}{\partial\,(x_1, x_2, \ldots, x_f)} \qquad (\text{П. } 2)$$

и называется якобианом.

Если величины x_i и q_i обозначают два набора ортогональных криволинейных координат точки в f-мерном пространстве, то

$$dq_1 dq_2 \ldots dq_f = \frac{\partial\,(q_1, q_2, \ldots, q_f)}{\partial\,(x_1, x_2, \ldots, x_f)}\, dx_1 dx_2 \ldots dx_f. \qquad (\text{П. } 3)$$

2. Докажем формулу

$$\int_0^\infty x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \qquad (\text{П. } 4)$$

при $a > 0$ и целых положительных n. Используем метод полной математической индукции. При $n = 0$:

$$\int_0^\infty e^{-ax} dx = \frac{1}{a}.$$

Допустим, что для k-й степени x формула (П.4) выполняется.

$$\int_0^\infty x^k e^{-ax} dx = \frac{k!}{a^{k+1}}.$$

Интеграл с $n = k + 1$ проинтегрируем по частям:

$$\int_0^\infty x^{k+1} e^{-ax} dx = -\frac{1}{a}\,[x^{k+1} e^{-ax}]_0^\infty + \frac{k+1}{a} \int_0^\infty x^k e^{-ax} dx = \frac{(k+1)!}{a^{k+2}}.$$

3. Сделаем в интеграле (П.4) подстановку $x = y^2$. После несложных преобразований получаем формулу

$$\int_0^\infty y^{2n+1} e^{-ay^2} dy = \frac{n!}{2a^{n+1}}. \qquad (П.\ 5)$$

4. Для вычисления интеграла

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = 2\int_0^\infty e^{-ax^2} dx = \frac{2}{\sqrt{a}} \int_0^\infty e^{-s^2} ds$$

используем тождество

$$A^2 = \frac{4}{a}\int_0^\infty e^{-s^2} ds \int_0^\infty e^{-p^2} dp = \frac{4}{a}\int_0^\infty\int_0^\infty e^{-(s^2+p^2)}\, dsdp.$$

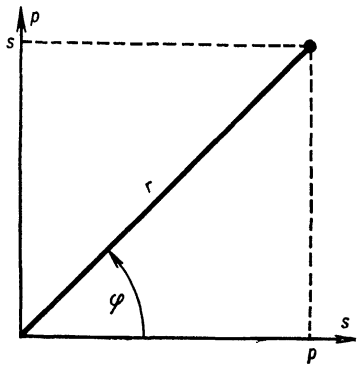

Рис. 47

Сделаем замену переменных в двойном интеграле: $r = \sqrt{s^2 + p^2}$; $\varphi = \operatorname{arctg} \frac{s}{p}$,

которая соответствует переходу от декартовых к полярным координатам на плоскости (s, p). Поэтому произведение $dsdp$ заменяем на $rdrd\varphi$ (рис. 47).

$$A^2 = \frac{4}{a}\int_0^\infty\int_0^{\frac{\pi}{2}} e^{-r^2} r dr d\varphi.$$

В последнем выражении интеграл по r вычисляется с помощью (П. 5). $A^2 = \frac{\pi}{a}$.

Следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \qquad (П.\ 6)$$

5. Продифференцируем равенство (П.6) по a.

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} x^2 dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a^{3/2}}.$$

Повторяя дифференцирование, на n-м шаге получаем:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1)}{(2a)^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \qquad (П.\ 7)$$

6. Согласно (П. 7)

$$\int_0^\infty e^{-ax^2} x^{2n} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1)}{2\,(2a)^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \qquad (П.\ 8)$$

Сделаем подстановку $y = x^2$. Получаем:

$$\int_0^\infty e^{-ay} y^{n-\frac{1}{2}}\, dy = \frac{1 \cdot 3 \cdot \ldots \cdot (2n-1)}{(2a)^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \qquad \text{(П. 9)}$$

7. Приближенная формула Стирлинга имеет вид

$$\ln x! \approx x \ln x - x \quad (x \gg 1). \qquad \text{(П. 10)}$$

8. Найти число способов, которыми можно разложить N различных шаров по m ящикам так, чтобы в каждом ящике оказалось заданное число шаров n_i.

Р е ш е н и е.

В первый ящик мы можем положить n_i шар стольким числом способов, сколько сущес вует сочетаний из N по n_1. Пусть в первый ящик уже положено n_1 каких-то шаров. Тогда во второй ящик мы можем положить n_2 из оставшихся $N - n_1$ таким числом способов, которое равно $C_{N-n_1}^{n_2}$. Таким образом, первые два ящика можно заполнить $C_N^{n_1} C_{N-n_1}^{n_2}$ способами. Нетрудно видеть, что все m ящиков можно заполнить числом способов, равным

$$\Omega = C_N^{n_1} C_{N-n_1}^{n_2} \ldots C_{N-n_1-n_2-\ldots-n_{m-1}}^{n_m} = \frac{N!}{n_1!\,(N-n_1)!} \cdot \frac{(N-n_1)!}{n_2!\,(N-n_1-n_2)!} \cdot \ldots$$
$$\ldots \cdot \frac{(N-n_1-n_2-\ldots-n_{m-1})!}{n_m!\,(N-n_1-n_2-\ldots-n_m)!}.$$

Полагаем, что $(N - n_1 - n_2 - \ldots - n_m)! = 0! = 1$. Сокращая одинаковые множители в числителе и знаменателе, получим:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! \ldots n_m!}.$$

9. Найти число способов, которыми можно разложить N шаров по m ящикам, считая все шары совершенно одинаковыми, неразличимыми.

Р е ш е н и е.

Положим все шары в один ряд друг за другом. Вставим между ними $(m - 1)$ перегородок. При этом получаем одно из числа возможных распределений шаров по ящикам. Все остальные распределения можно получить, делая перестановки шаров и перегородок. Причем новые распределения получаются только при перестановке какого-нибудь шара и перегородки, перестановки одних только шаров или одних только перегородок между собой не порождают новых распределений.

Пусть шары и перегородки допускают Ω разных способов перестановок. Если Ω умножить на $N!$ перестановок одних только шаров и на $(m - 1)!$ перестановок одних только перегородок, то получим в результате все возможные перестановки из $N + m - 1$ объектов — шаров и перегородок. Таким образом:

$$\Omega \cdot N!\,(m-1)! = (N+m-1)!$$

Отсюда

$$\Omega = \frac{(N+m-1)!}{N!\,(m-1)!}.$$

10. Найти число способов, которыми можно разложить N неразличимых шаров по m ящикам так, чтобы ни в одном ящике не было более одного шара ($m \geqslant N$).

Р е ш е н и е.

Пусть шары уже разложены каким-нибудь одним из возможных способов. При этом $m - N$ ящиков должны быть пустыми, а N заполненными. Все другие распределения можно получить, переставляя ящики между собой. Новые распределения

получаются, если переставить местами заполненный и пустой ящик. Перестановка между собой только пустых или только заполненных ящиков новых распределений не дает.

Пусть Ω — число возможных способов разложить шары. Оно равно числу перестановок пустых и заполненных ящиков. Если Ω умножить на число перестановок одних только пустых ящиков ($(m - N)!$) и на число перестановок одних только заполненных ящиков ($N!$), то получим полное число перестановок ящиков. Таким образом,

$$\Omega \quad N!\,(m - N)! = m!. \text{ Отсюда } \quad \Omega = \frac{m!}{N!\,(m-N)!}.$$

ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЧТЕНИЯ

Ансельм А. И. Основы статистической физики и термодинамики. — М.: 1973.

Базаров И. П. Термодинамика. — М.: 1976.

Гельфер Я. М. История и методология термодинамики и статистической физики. — М.: 1981.

Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. — М.: 1973.

Леонтович М. А. Введение в термодинамину. Статистическая физика. — М.: 1983.

Матвеев А. И. Молекулярная физика. — М.: 1981.

Румер Ю. Б., Рывкин М. М. Термодинамика, статистическая физика и кинетика — М.: 1972.

Анатолий Семенович Василевский
Вячеслав Всеволодович Мултановский

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И ТЕРМОДИНАМИКА

Зав. редакцией Н. В. Хрусталь
Редактор Т. П. Каткова
Младший редактор Л. С. Дмитриева
Художественный редактор В. М. Прокофьев
Технические редакторы С. Н. Терехова, Л. М. Абрамова
Корректор Т. А. Воробьева

ИБ № 8368

Сдано в набор 23.01.85. Подписано к печати 16.08.85. Формат $60\times90^1/_{16}$. Бум. типограф. № 2. Гарнит. литературная. Печать высокая. Усл. печ. л. 16. Усл. кр.-отт. 16. Уч.-изд. л. 15,98. Тираж 13000 экз. Заказ № 31. Цена 85 коп.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Просвещение» Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 129846, Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени полиграфический комбинат Росглавполиграфпрома Государственного комитета РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. Саратов, ул. Чернышевского, 59.